

N° D'ORDRE :
686

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

HÉLÈNE FESCHOTTE née OSTERTAG

1^{re} THÈSE. — ÉQUILIBRE ENTRE MÉTAUX ET CHLORURES ALCA-
LINO-TERREUX FONDUS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 mai 1961 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON	<i>Président.</i>
BÉNARD	} <i>Examineurs.</i>
SOUCHAY	
HACKSPILL	<i>(Invité).</i>

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

N^o D'ORDRE :
686

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

HÉLÈNE FESCHOTTE née OSTERTAG

1^{re} THÈSE. — ÉQUILIBRE ENTRE MÉTAUX ET CHLORURES ALCA-
LINO-TERREUX FONDUS.

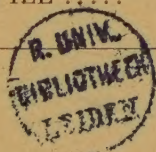
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 mai 1961 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON *Président.*

BÉNARD }
SOUCHAY } *Examineurs.*

HACKSPILL (*Invité*).



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

PUBLIÉES AVEC LE CONCOURS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	QUELET	T	Chimie organique.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	GAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	AMIEL	T	Chimie des Solides.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.	J.-P. MATHIEU	T	Recherches physiques.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Zoologie (Orsay).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CROQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie.	FORTEY	T	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	MALAYARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
EPHROSSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUCHE	T	Statistiques mathém.
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULBRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	EBRESMANN	T	Topologie algébrique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	PISOT	T	Calcul des probabilités.
PONCIN	T	Mécanique générale.	E. ROCH	T	Géologie.

PROFESSEURS (suite)

SCHATZMANN	T	Astrophysique.	M ^{me} ALBE-FESSARD.	Psychophysiology.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	FRIEDEL	Physique des solides (Orsay).
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	M. JULIA	Chimie organ. structurale.
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).	LENDER	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
RIZET	T	Génétique (Orsay).	MAGAT	Physico-chimie des rayonnements.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	M ^{me} QUINTIN	T Electrochimie.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	MONOD	T Biochimie cellulaire.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	BENOIT	T Physiol. anim. (Orsay)
SOUGHAY	T	Chimie (P.C.B.).	DE POSSEL	T Analyse numérique.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.	CHARLOT	T Chimie analytique.
BRUSSET		Chimie générale.	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	LEMÉE	T Physiol. B.M.P.V. (Orsay)
M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.	GUÉRIN	T Chimie (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).	M. CHATELET	Chimie (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.).	JEAN	Physique (Orsay).
BRUN	T	Mécan. expérimentale des fluides.	MATTLER	T Physique (Orsay).
LEDERER	T	Chimie biologique.	L. MICHEL	Physique théor. (Orsay)
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).	RUMPF	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	BERGERARD	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	BERTEIN	Électronique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	BOUSSIÈRES	Chimie des radioéléments (Orsay).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie (M.P.C.).	M ^{me} COUTURE	Thermodynamique et mécanique physique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).	ELLENBERGER	Géologie appliquée.
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).	FRANC	Biol. animale (P.C.B.).
OLMER	T	Energétique générale.	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay).
ROUAULT	T	Physique.	STOLKOWSKI	Biol. animale (P.C.B.).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	ACHER	Chimie biol. (Orsay).
BARCHIEWITZ		Chimie physique.	BAUDOUIN	Biologie.
BROSSEL	T	Physique atomique.	BEAUMONT	Biologie animale.
BUSER		Biologie animale (P.C.B.).	BLAMONT	Géophysique ionosphère.
CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.).	BOURREAU	Biol. végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
CASTAING	T	Physique (Orsay).	D. CURIE	Physique (M.G.P.).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.	DURAND-DELGA	Géologie.
MOYSE	T	Biologie végétale (Orsay).	FRÉON	Chimie organique (Orsay)
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).	HELLER	Physiologie végétale.
POSSOMPES	T	Biologie animale (P.C.B.).	TORTRAT	Calcul des probabilités.
PULLMANN		Chimie théorique.	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).	MAGNAN	T Physique (P.C.B.).
TONNELAT		Biologie physico-chim.	DAUDEL	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
VILLE	T	Économétrie.	M ^{me} FOURCROY	Biol. végétale (S.P.C.N.).
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).	BARRAUD	Physiologie cellulaire.
DODE	T	Chimie (Orsay).	NOIROT	Évolution des êtres organisés.
FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).	M ^{me} FOURÈS-BRUHAT	T Mécanique analytique et mécanique céleste.
GUINOCHE	T	Biol. végét. (Orsay).	M ^{me} VEIL	Physiologie générale.
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	LWOFF	T Microbiologie.
M ^{me} JOSSEN	T	Chimie (P.C.B.).	SIESTRUNC	T Mécanique physique et expérimentale.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	LACOMBE	T Métallurgie (Orsay).
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay).
CHAPPELLE	T	Physique (Orsay).	CABANNES	T Mécanique générale.
DELANGE	T	Mathématiques générales (Orsay).	LESIEUR	T Mathématiques M.P.C. (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.		
G. LUCAS	T	Géologie.		
ALLARD	T	Chimie physique.		
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).		
BRICARD	T	Météorologie.		

Secrétaire Général R. POUILLAIN

A MES PARENTS

A MES MAITRES

En toute reconnaissance.

Ces recherches entreprises dans le laboratoire de M. le Professeur Louis Hackspill, Membre de l'Institut, ont été terminées dans celui de M. le Professeur Georges Chaudron, Membre de l'Institut. Que l'un et l'autre veuillent bien trouver ici l'assurance de ma profonde et respectueuse gratitude pour leur bienveillant intérêt et pour l'appui précieux qu'ils m'ont toujours fourni au cours de ces recherches.

A mon Maître, M. Émile Rénck, Chef de Travaux à la Faculté des Sciences, qui a bien voulu diriger ce travail et m'a sans cesse fourni l'appui de sa grande compétence, j'adresse l'expression de ma vive reconnaissance.

Je remercie également M^{me} Yvette Robin et M. Pierre Feschotte pour leur aide témoignant d'un esprit d'équipe très actif.

ÉQUILIBRES ENTRE MÉTAUX ET CHLORURES ALCALINO-TERREUX FONDUS (*)

Par Mme HÉLÈNE FESCHOTTE-OSTERTAG

INTRODUCTION

L'étude des équilibres entre sels et métaux fondus remonte à une date relativement récente. C'est en effet entre 1920 et 1930 que R. Lorenz ⁽¹⁾ entreprit le premier avec ses collaborateurs d'explorer par de nombreux travaux ce chapitre encore inconnu de la chimie. Des raisons techniques lui firent choisir les réactions où intervenaient les métaux lourds facilement fusibles tels que le zinc, le cadmium, le thallium, l'étain et le plomb, tous avec leurs halogénures. Il fut conduit par le comportement non idéal de ces mélanges fondus, à établir avec Van Laar ⁽²⁾ une nouvelle loi d'action de masse basée sur l'équation de Van der Waals.

A la même époque, K. Jellinek ⁽³⁾ chercha, au contraire, à réaliser le cas des solutions étendues en vue de vérifier les lois correspondantes ; c'est ainsi qu'il étudia très succinctement des équilibres faisant intervenir des métaux alcalins et alcalino-terreux dissous dans un très grand excès de plomb, d'antimoine, d'étain ou de bismuth fondu, et réagissant avec leurs chlorures.

En France, E. Rinck ⁽⁴⁾ entreprit vers 1928 une étude systématique des réactions entre le potassium, le sodium, leurs halogénures

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 2 mai 1961 devant la Commission d'examen.

(1) R. LORENZ, *Das Gesetz der chemischen Massenwirkung*, Leipzig, 1927 ; voir aussi : *Z. anorg. allg. Chem.*, 1923, **131**, 247 à 1929, **183**, 81.

(2) R. LORENZ et VAN LAAR, *Z. anorg. Chem.*, 1925, **145**, 240.

(3) K. JELLINEK, *Lehrbuch der phys. Chemie*, Stuttgart, 1933, 4.

(4) E. RINCK, *Annales de Chimie*, 1932, **18**, 395 et 1945, **20**, 444.

ou hydroxydes fondus et il put montrer que la loi d'action de masse idéale s'applique à ces équilibres, même à l'état non dilué.

Nous avons voulu entreprendre un travail analogue pour la famille des métaux alcalino-terreux. Malgré sa position extrême en faveur de Mg et CaCl_2 , nous avons commencé ces recherches par l'étude de l'équilibre $\text{Mg} - \text{Ca} - \text{Cl}$. L'impossibilité de doser des traces de calcium dans un grand excès de magnésium par les procédés connus nous a obligé à mettre au point plusieurs méthodes analytiques nouvelles.

Pour cet équilibre, comme pour les 3 autres systèmes $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Cl}$, $\text{Ca} - \text{Ba} - \text{Cl}$ et $\text{Sr} - \text{Ba} - \text{Cl}$, notre attention a été attirée par la solubilité des métaux alcalino-terreux dans leurs sels fondus. Les phénomènes observés nous ont incité à étudier de plus près par analyse thermique la question si controversée de la formation d'éventuels sous-chlorures alcalino-terreux.

La parenté chimique des 3 ions Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} nous a aussi posé des problèmes analytiques délicats qui n'ont pu être résolus qu'à l'aide de la photométrie de flamme, à la condition de bien tenir compte des interférences.

CHAPITRE PREMIER

Bases théoriques et méthodes d'investigation expérimentale.

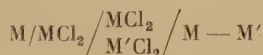
Les équilibres entre halogénures et métaux alcalino-terreux fondus qui nous occupent ici correspondent tous au schéma de réaction : $\text{M} + \text{M}'\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{M}' + \text{MCl}_2$ où M et M' sont Mg, Ca, Sr ou Ba. A des températures de l'ordre de 1 000° C, ces systèmes sont constitués par deux phases : la phase métallique, formée par l'alliage $\text{M} - \text{M}'$, et la phase saline résultant du mélange des chlorures $\text{MCl}_2 - \text{M}'\text{Cl}_2$. Les métaux alcalino-terreux d'une part, leurs chlorures d'autre part, étant complètement miscibles à l'état fondu, le système condensé à l'équilibre possède donc trois constituants indépendants répartis en deux phases. Il possède donc deux degrés de liberté, et à une température donnée, la composition d'une des phases est uniquement fonction de celle de l'autre. Une isotherme d'équilibre représentera alors la composition de la phase saline en fonction de celle de la phase métallique. L'étude d'un tel système aura donc pour premier but le tracé de ces isothermes, puis la comparaison de leur allure à

celle que l'on peut prévoir selon le comportement parfait ou non des solutions fondues qui le constituent.

Signalons que la solubilité importante des métaux alcalino-terreux dans leurs chlorures fondus et celle beaucoup plus faible des chlorures dans les métaux laissent prévoir qu'à température suffisamment élevée, les deux phases métallique et saline disparaissent pour n'en former qu'une seule (cf. chap. VIII). Dans ce cas le système gagnerait un degré supplémentaire de liberté. Abstraction faite d'un éventuel déplacement de l'équilibre dû à l'augmentation de la température, un mélange initial formé par exemple de $r M + a M'Cl_2$ aboutira à l'équilibre à la même composition globale, qu'il y ait une ou deux phases, à condition toutefois que la solution des métaux dans les sels fondus soit parfaite. A notre connaissance, de tels systèmes monophasés n'ont jamais été étudiés. Nous reviendrons sur cette question.

Méthodes expérimentales.

Théoriquement la meilleure méthode pour l'étude d'une réaction entre sels et métaux fondus consiste à effectuer cette réaction dans une pile, travaillant de façon isotherme et réversible, dont l'une des électrodes est constituée par l'alliage métallique au contact du mélange des chlorures, la deuxième électrode de référence pouvant être formée par un métal plongeant dans son sel. Le schéma de la pile serait donc par exemple :



et la f. é. m. de l'électrode à l'alliage :

$$E_0 - E_0' = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{M'} \cdot a_{MCl_2}}{a_M \cdot a_{M'Cl_2}} \right) = \frac{RT}{2F} \ln K$$

lorsqu'il y a équilibre.

Si les mélanges peuvent être considérés comme parfaits, les activités a peuvent être remplacées par les concentrations mol. N et l'on a :

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{N_{M'} \cdot N_{MCl_2}}{N_M \cdot N_{M'Cl_2}} = \frac{RT}{2F} \ln K$$

ce qui permet de déterminer K et la composition de l'équilibre.

On pouvait aussi envisager le montage d'une pile de Daniell dont les électrodes sont formées par les métaux M et M' plongeant respec-

tivement dans leurs sels fondus MCl_2 et $M'Cl_2$. En négligeant les phénomènes secondaires comme la solubilité des métaux dans leurs sels et une éventuelle différence de potentiel entre les deux sels fondus, la f. é. m. de la pile est égale à la différence de f. é. m. de formation des chlorures, ce qui permet également de mesurer la constante K . Dans la pratique, la réalisation de piles à métaux alcalino-terreux devant travailler aux environs de $1000^\circ C$ rencontre de telles difficultés que cette méthode n'a jamais pu être employée avec succès.

Nous avons donc utilisé la méthode analytique qui consiste à déterminer la composition des deux phases à la température d'équilibre, cette composition étant conservée à température ordinaire par étonnement du système.

Pour que cette méthode donne des résultats valables, les conditions suivantes doivent être respectées :

- 1) agitation intense du mélange réagissant à la température d'équilibre pendant un temps suffisant ;
- 2) décantation et séparation des deux phases par un repos prolongé à la même température en raison de la faible différence de densité des deux liquides ;
- 3) trempe aussi rapide que possible du système. Nous donnerons au chapitre II le détail des techniques expérimentales utilisées.

La rapidité de la trempe est un point essentiel de la réussite, moins à cause du déplacement possible de l'équilibre au cours du refroidissement qu'en raison de l'importante solubilité des métaux dans les sels fondus. L'effet thermique des réactions que nous avons étudiées est généralement faible, de sorte que l'influence de la variation de la température n'est pas très grande. Il n'en est pas de même de la solubilité des métaux dans les sels qui décroît rapidement avec la température pour devenir pratiquement nulle à l'état solide. Les métaux dissous précipitent alors à l'état finement divisé. Il aurait été du plus haut intérêt de pouvoir déterminer, ne serait-ce que pour un système, la composition réelle de ces solutions à la température d'équilibre. Mais toutes nos tentatives de séparer le brouillard métallique des sels et de l'analyser ensuite ont échoué (cf. chap. V). Or, il est indiscutable que la réaction $M + M'Cl_2 \rightleftharpoons M' + MCl_2$ ne se fait réellement qu'au sein de la phase saline, entre les sels fondus et les métaux qui y sont dissous. Nous discuterons au chapitre VIII la nature des solutions obtenues en dissolvant un métal dans son chlorure fondu. Dans le cas de la réaction ci-dessus, tout ce que l'on peut affirmer, c'est que la proportion des métaux dissous dépend de la composition de l'alliage $M - M'$ surnageant et par conséquent de la composition de la phase saline. Nous avons donc affaire à des solutions saturées des métaux M et M' dans le bain des chlorures fondus.

Devant l'impossibilité de déterminer la composition de l'alliage dissous, il ne reste que le moyen de déterminer celle de la phase métallique et d'admettre que dans la solution les métaux M et M' se trouvent dans la même proportion que dans l'alliage, ce qui est probablement le cas en première approximation, ainsi qu'il résulte de l'ensemble de nos résultats. Autrement dit, il faut admettre le caractère parfait de ces solutions. Vu la formation d'ions doubles ou même triples du type M_2^{2+} ou M_3^{2+} , cette hypothèse ne semble pas très plausible jusqu'à plus ample information.

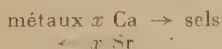
Certains diagrammes publiés récemment ⁽⁵⁾ semblent montrer que la miscibilité totale d'un métal et de son chlorure fondu se fait précisément aux environs de 1000° C, température à laquelle nous avons principalement travaillé. Signalons qu'il n'en est certainement pas ainsi dans le cas des deux métaux alcalino-terreux M et M' dissous dans leurs chlorures.

Au moment de la trempe de nos systèmes, nous avons souvent observé à travers la paroi incandescente des creusets, l'existence des deux phases liquides, que l'on retrouve d'ailleurs parfaitement séparées après refroidissement. La solidification des phases fondues se faisant au plus 2-3 secondes après la sortie du four, une séparation aussi nette serait impossible pour des liquides dont la différence des densités est faible. Nous pouvons donc affirmer que nos systèmes sont réellement constituées par deux phases aux températures étudiées.

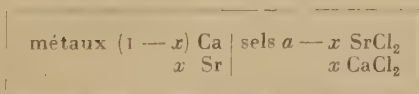
Nous avons généralement réalisé nos équilibres en partant du métal le moins réactif et du chlorure du partenaire. Pour atteindre les positions extrêmes, il faut adjoindre soit le deuxième métal, soit le chlorure du premier. Il est bon de calculer à l'avance une position approchée de l'équilibre, ce qui est possible si l'on connaît la constante K de la loi d'action de masse, elle-même déductible des données thermodynamiques.

C'est ainsi qu'en partant par exemple de 1 Ca et de a $SrCl_2$ pour $Ca + SrCl_2 \rightleftharpoons Sr + CaCl_2$, on aurait le schéma :

réaction :



à l'équilibre :



$$K = \frac{(Sr)(CaCl_2)}{(Ca)(SrCl_2)}$$

⁽⁵⁾ H. SCHÄFER et A. NIKLAS, *Angew. Chem.*, 1952, 64, 611.

avec :

$$\left[\begin{array}{l|l} (\text{Sr}) = x & (\text{Ca}) = 1 - x \\ (\text{SrCl}_2) = \frac{a-x}{a} & (\text{CaCl}_2) = \frac{x}{a} \end{array} \right]$$

d'où :

$$K = \frac{x^2}{(1-x)(a-x)}$$

et :

$$(\text{Sr}) = x = \frac{k(a-1) - \sqrt{k^2(a-1)^2 + 4ak}}{2(k-1)}$$

Dans le cas d'un mélange initial ternaire, composé de :
1 Ca + a SrCl₂ + c CaCl₂, on aurait à l'équilibre :

$$\left[\begin{array}{l|l} \text{métaux : } 1-x \text{ Ca} & \text{sels : } c+x \text{ CaCl}_2 \\ x \text{ Sr} & a-x \text{ SrCl}_2 \end{array} \right]$$

donc :

$$\begin{aligned} (\text{Sr}) = x & \quad (\text{CaCl}_2) = \frac{c+x}{c+a} \\ (\text{Ca}) = 1-x & \quad (\text{SrCl}_2) = \frac{a-x}{c+a} \end{aligned}$$

d'où :

$$K = \frac{x(c+x)}{(1-x)(a-x)}$$

d'où l'on déduit x .

CHAPITRE II

Réalisation des équilibres.

Pour étudier un équilibre donné, nous avons besoin de métal alcalino-terreux aussi pur que possible, exempt en particulier d'oxyde et de nitrure. On lui adjoint un chlorure qui doit être rigoureusement sec.

1) Les métaux.

Les métaux alcalino-terreux qui contiennent de faibles quantités d'impuretés dont la plus gênante est le nitrure sont purifiés par distillation fractionnée dans le vide.

Le dispositif utilisé est reproduit sur la figure 1. Une cloche cylindrique en verre portée par le bouchon permet la sortie et le transvasement du métal distillé sous protection d'argon.

La distillation proprement dite est précédée d'un dégazage prolongé dans le vide à 600° , qui permet l'élimination des métaux alcalins et de l'hydrogène. Puis le métal est fondu sous argon pour agglomérer les impuretés qui, en couches minces et floconneuses, risqueraient d'être projetées sur le métal fixé sur le condenseur, lorsqu'on réintroduit l'argon après la distillation.

Cette distillation s'effectue sous vide à 900° - 920° pour le calcium et le strontium, à 850° seulement pour le baryum qui s'obtient en produit plus beau à cette température qu'à 900° ;

— le calcium est conservé sous CO_2 sec ;

— le strontium, plus réactif, doit être protégé par de l'argon et, même dans ces conditions, son éclat métallique se ternit après quelques jours ;

— le baryum comme le strontium doit être refondu en lingot, car ils présentent sous la forme de pomme de pin, une bien trop grande surface à l'oxydation et à la nitruration.

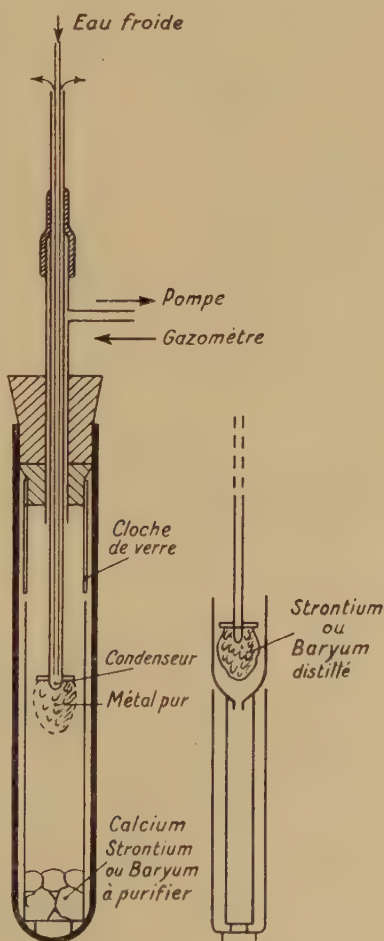


Fig. 1.
Distillation
des métaux.

Fig. 2.
Fusion
des métaux.

Fusion des métaux (fig. 2). — Elle s'effectue pour le strontium et le baryum tout de suite après la distillation ; on transvase l'ensemble constitué par le métal et le condenseur, protégés sous la cloche par un courant d'argon, dans un tube de porcelaine identique.

Dans certaines expériences, nous avons besoin d'alliages de deux métaux alcalino-terreux qui ont été préparés directement par fusion sous argon des métaux distillés.

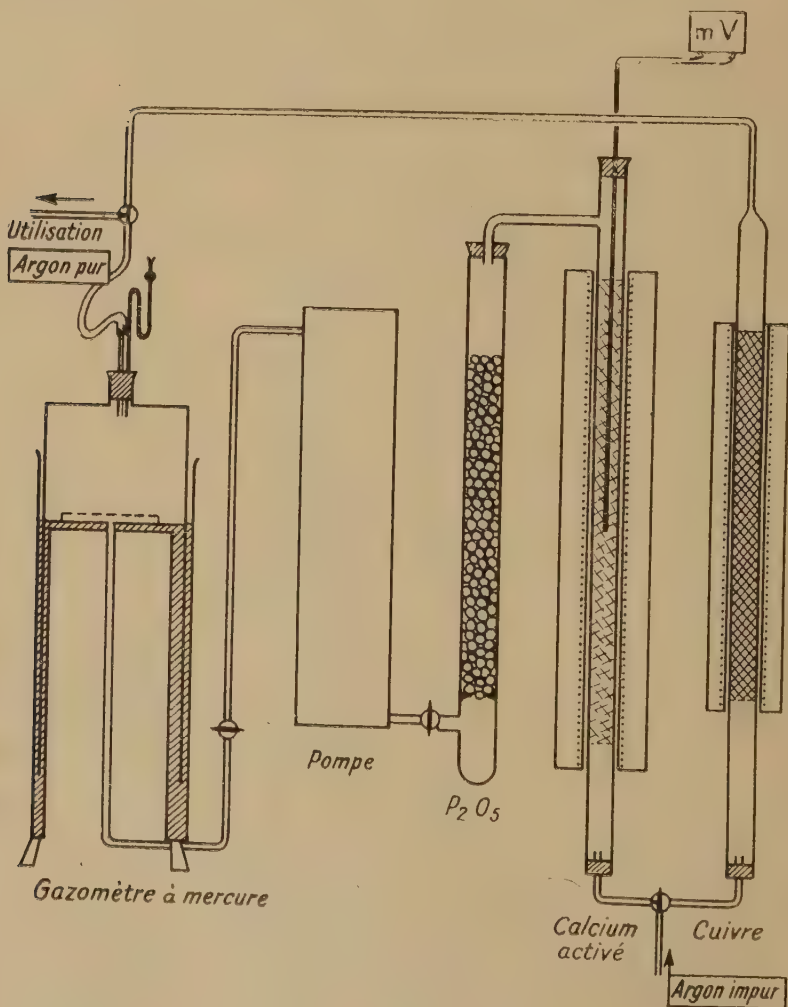


Fig. 3. — Purification de l'argon.

Purification de l'argon (fig. 3). — L'argon dont nous disposions contenant 2-3 p. 100 d'azote et des traces d'oxygène, nous l'avons fait passer en circuit fermé dans un appareil comportant un gazomètre à double entrée servant de réservoir, une pompe aspirante-refoulante du type Leyboldt, une colonne remplie de toile de cuivre très fine enroulée en cylindre et chauffée au rouge pour fixer l'oxygène, enfin une autre colonne portée à 450° C et contenant des copeaux de calcium activés par des traces de sodium pour retenir l'azote. L'eau éventuellement présente est captée par de l'anhydride phosphorique dispersé sur des billes de verre.

Il faut une heure de circulation pour purifier complètement 3 litres d'argon, mais ce gaz doit être utilisé aussitôt pour ne pas être souillé par les parois du gazomètre.

2) Les chlorures.

Pour MgCl_2 , CaCl_2 et SrCl_2 , nous sommes partis des sels hexahydratés RP pour analyse, pour BaCl_2 du bihydrate, dont la plus grande partie de l'eau de cristallisation a été évaporée à une température inférieure à 130° C. L'eau restante est chassée par fusion d'un mélange de 50 g de sel préséché et de 10-15 g de chlorure d'ammonium sec dans un creuset de porcelaine. Le chauffage, lent jusqu'à complète sublimation du chlorure d'ammonium (environ 350° C), est accéléré ensuite pour atteindre aussi vite que possible la température de fusion en creuset couvert. L'analyse a montré que les sels ainsi préparés contenaient moins de 1 p. 100 d'oxyde et des traces de silice.

3) Les tubes à réaction : préparation et remplissage.

Les tubes d'acier étiré ($\varnothing$ 18 mm, longueur 150 mm) à fond soudé sont décarburés par un séjour de 30 minutes dans du calcium fondu qui est ensuite récupéré par distillation. Le phosphore et le soufre restants sont éliminés par un traitement à l'hydrogène à 900° C pendant 5 heures.

Le remplissage des tubes avec les métaux et les sels purs se fait dans une boîte à gants, sous argon séché sur des paillettes de calcium. On soude ensuite à l'autogène le couvercle qui doit s'emboîter exactement dans le tube afin d'éviter une oxydation des métaux par la flamme du chalumeau.

4) Réalisation de l'équilibre.

Le tube ainsi préparé, placé dans un four horizontal, est porté à la température de l'équilibre ; il subit alors pendant 30 à 45 minutes une agitation longitudinale à la fréquence de 2 alternances par seconde. Le four est alors placé verticalement et le tube maintenu ainsi pendant le même temps à la même température, pour permettre la séparation des phases. Le tube sorti verticalement du four subit une trempe brutale dans l'eau froide.

Les deux phases, saline et métallique, sont sorties du tube en sciant les extrémités et en l'ouvrant suivant une génératrice. La phase saline hygroscopique est immédiatement pesée et mise en solution, la phase métallique est débarrassée sous atmosphère d'argon des sels attachés.

CHAPITRE III

Instrument analytique.

Aucun mode opératoire ne donnant satisfaction pour doser le calcium dans de fortes quantités de magnésium, nous avons étudié successivement deux méthodes colorimétriques capables de nous donner la teneur en calcium des différentes phases de nos équilibres, en particulier en présence de concentrations mille fois plus fortes en magnésium.

Dosage colorimétrique en présence de tungstate de sodium.

— Si l'on précipite de faibles quantités de calcium par une quantité connue de Na_2WO_4 , il est possible ⁽⁶⁾ de doser l'excès de ce réactif après centrifugation du précipité, en le réduisant en milieu chlorhydrique par TiCl_3 . La coloration bleue obtenue provient du composé W_3O_8 , mais nous avons observé en présence de magnésium la formation d'un paratungstate double de sodium et de magnésium insoluble. Nous avons donc mis au point un mode opératoire nouveau ⁽⁷⁾ permettant de doser 1 à 50 γ/ml à 1 p. 100 près. La nécessité de mesurer la teneur en calcium de phases contenant 1 000 fois plus de magnésium dépassait cependant les possibilités de cette

⁽⁶⁾ H. BEUTELSPACHER. *Z. anal. Chem.*, 1934, **96**, 161.

⁽⁷⁾ E. RINGK et H. OSTERTAG. *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1108.

méthode ($\text{Ca/Mg} = 1/500$) et nous avons préféré utiliser le réactif murexide, dont l'emploi réclamait également une mise au point.

Dosage spectrophotométrique du calcium en présence de murexide. — Grâce à l'emploi du spectrophotomètre Jean et Constant qui possède un monochromateur, nous avons pu étudier systématiquement les différents paramètres de ce dosage, ce qui aurait été impossible avec le colorimètre Lange à filtres utilisé auparavant pour la méthode au tungstate. La murexide était jusqu'ici employée exclusivement pour les besoins de la complexométrie : elle servait d'indicateur de concentration des ions Ca^{2+} (*) en milieu alcalin et il nous a semblé intéressant de transposer ce virage dans le domaine de l'analyse quantitative, en opérant cette fois en milieu neutre afin de stabiliser le réactif rapidement détruit en milieu alcalin.

Après avoir étudié le réactif et sa stabilité en fonction du pH, nous avons mesuré la constante d'équilibre du complexe que la murexide forme avec les ions Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} et Mg^{2+} en milieu neutre : la connaissance de ces constantes nous permet de prévoir quels dosages sont possibles sans risque d'interférence importante, bien que la pratique des dosages montre de plus le rôle de l'effet de sel qui a été également étudié.

1) Étude du réactif, de sa stabilité en fonction de la température et du pH.

Dissous dans l'eau distillée bouillie à raison de 270 mg/l, le réactif murexide présente une coloration violette dont l'intensité décroît lentement avec le temps à pH 6, rapidement en milieu acide ou basique (fig. 4). Le milieu neutre offre seul la possibilité de faire des dosages et il permet d'éviter la précipitation des hydroxydes alcalino-terreux. En une heure, la diminution relative d'extinction ne dépasse pas 0,5 p. 100 ; en milieu alcalin, elle serait de 25 p. 100.

Des anomalies dans la reproductibilité des résultats nous ont conduit à étudier l'influence de la température. La cuve de mesure en Pyrex est chauffée à 40° dans un bain d'eau, séchée rapidement et placée dans le photomètre où elle se refroidit lentement : un thermomètre à grain d'orge permet de suivre l'évolution de la température et d'agiter la solution. On constate que l'extinction diminue selon une loi linéaire quand la température s'accroît de 15° à 35° C. Comme le colorant suit la loi de Beer, on peut en déduire que le coefficient $dE/d\theta$, qui diminue aussi avec le temps, est bien dû à la murexide et non à ses produits de décomposition. La figure 5 montre en effet que ce coefficient diminue proportionnellement au taux de décomposition du réactif. Réciproquement,

(*) G. SCHWARZENBACH et H. GYSLING, *Helv. Chim. Acta*, 1949, **32**, 1314.

l'erreur due à une variation de température étant d'autant plus importante que la murexide est plus concentrée, il n'y a pas intérêt à augmenter la quantité de réactif au-delà d'une valeur donnant une bonne sensibilité, sous peine de sacrifier la précision.

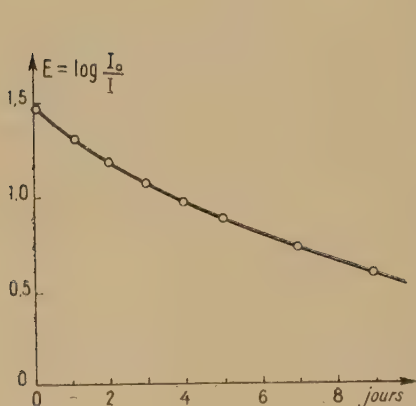


Fig. 4.

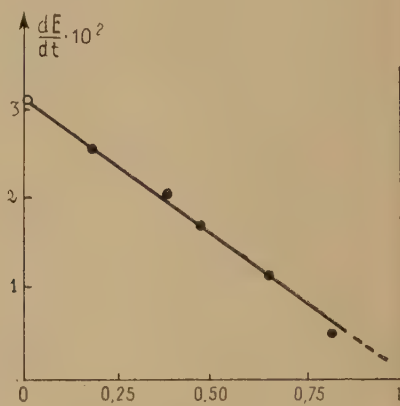


Fig. 5.

Fig. 4. — Cinétique de la décomposition du réactif murexide.

Fig. 5. — Coefficient thermique de l'extinction du réactif au cours de son vieillissement.

2) Détermination des constantes d'équilibre des quatre complexes de la murexide avec les ions Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} et Mg^{2+} . — Soit la réaction :



avec :

$$\frac{(\text{complexe})}{(\text{M}^{2+})(\text{murexide})} = K_l = \frac{1}{(\text{M}^{2+})} \cdot \frac{\alpha}{(1 - \alpha)}$$

où M^{2+} représente l'un des ions étudiés et α la fraction de murexide combinée à l'équilibre. Lorsque (M^{2+}) est suffisamment élevée, la fraction α tend vers l'unité et l'on obtient un complexe pur dont le spectre se distingue de celui de la murexide (fig. 6). La connaissance de ces spectres permet de choisir la longueur d'onde la plus favorable pour le dosage et qui ne coïncide pas forcément avec le maximum du complexe, comme le montre la courbe correspondante de la figure 7. Les meilleures sensibilités sont aux longueurs d'onde suivantes :

Ca^{2+} : 4 750 Å ; Sr^{2+} : 4 800 Å ; Ba^{2+} : 5 000 Å ; Mg^{2+} : 4 650 Å.

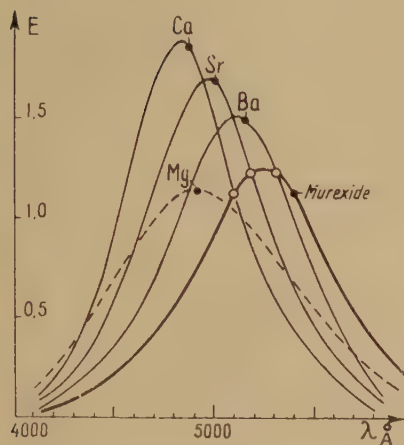


Fig. 6.

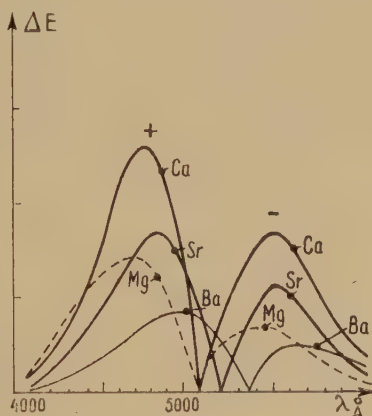


Fig. 7.

Fig. 6. — Spectre d'absorption du réactif et de ses différents complexes (avec Ca, Sr, Ba et Mg).

Fig. 7. — Sensibilité du dosage en fonction de :
(+) (augmentation de E) ; (—) (diminution de E).

Après avoir constaté que les anions liés aux métaux étudiés modifiaient peu la sensibilité (fig. 8), nous avons étudié l'extinction de solutions de nitrates de ces quatre ions en fonction de la concentration : la figure 9 montre dans quel domaine de concentration

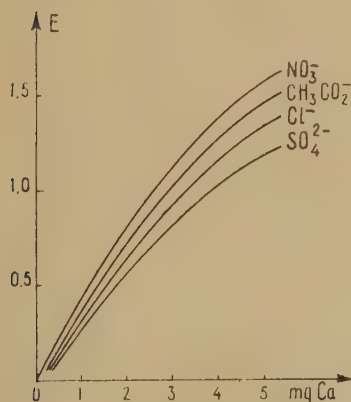


Fig. 8.

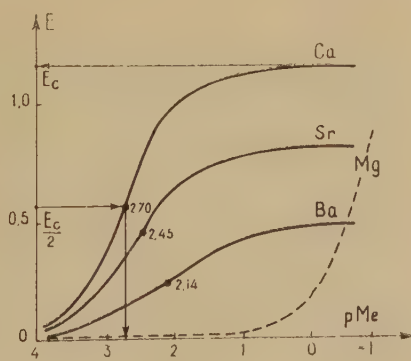


Fig. 9.

Fig. 8. — Influence des anions sur la sensibilité du dosage ;
il est plus favorable d'opérer avec un nitrate qu'avec un sulfate.

Fig. 9. — Extinction propre du complexe en fonction de la concentration en Me (Ca, Sr, Ba ou Mg). On remarquera le caractère particulier de la réaction avec Mg^{2+} qui ne s'amorce qu'aux très fortes concentrations.

s'effectue le virage dû à la formation du complexe correspondant. On en déduit graphiquement la valeur de la constante d'équilibre mesurée par le pK correspondant à l'extinction $E_c/2$ (cf. réaction 1). Cette méthode, d'autant moins précise que la pente de la courbe est faible, peut être complétée par le calcul de K , toujours en utilisant la réaction (1) : chaque valeur de $E = f(M^{2+})$ conduit en effet au coefficient de dissociation $\alpha = \frac{E}{E_c}$ qui peut être mesuré avec pré-

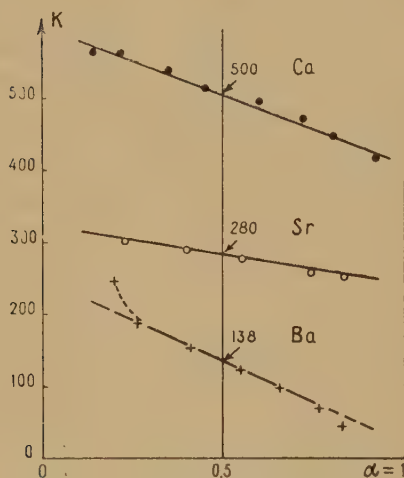


Fig. 10. — Détermination graphique de la constante d'équilibre.

cision. La figure 10 montre qu'en fonction de α , K est loin d'être constant et nous avons adopté la valeur pour $\alpha = 1/2$. On voit également que la formation du complexe de la murexide avec le magnésium est loin d'être complète, même pour une solution saturée de $Mg(NO_3)_2$. La constante correspondante, impossible à calculer, se situe vers 0,3-0,4. La figure 9 montre qu'on pourra doser le calcium et le strontium à des concentrations comprises entre 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-3} M$, le dosage du baryum, trop peu sensible, n'offrant pas d'intérêt.

3) **Étude de l'influence réelle du magnésium.** — D'après ce que nous venons d'établir, il semblerait que l'ion Mg^{2+} ne doive pas intervenir par formation de complexe avec la murexide. Les courbes d'étalonnage du calcium faites en présence de quantités croissantes de magnésium montrent qu'un autre phénomène intervient qui provoque une interférence négative : c'est l'effet de sel qui, fait remarquable, abaisse la sensibilité jusqu'à une valeur limite au-delà de laquelle l'addition de magnésium reste sans effet (fig. 11 et 12). Comme Mg^{2+} , les ions Na^+ , Li^+ , K^+ et NH_4^+ sont caractérisés par une certaine valeur de la concentration que nous appellerons « indifférente ». La découverte de ce phénomène nous a permis d'éliminer l'influence perturbatrice des ions tels que Mg^{2+} ou Na^+ en ajoutant délibérément aux essais à étudier une quantité suffisante de ces sels pour obtenir la concentration indifférente. Ce phénomène est d'autant plus intéressant que, si la valeur limite correspondante est atteinte pour un sel donné, l'addition en faibles quantités d'un

autre ion, qui seul eût provoqué une baisse brutale de sensibilité, reste cette fois sans aucun effet.

La mise en évidence de cette concentration indifférente ouvre d'intéressantes possibilités dans le domaine de l'analyse de produits industriels où il est si souvent demandé de doser rapidement, si possible sans séparation, une petite quantité d'un élément présent

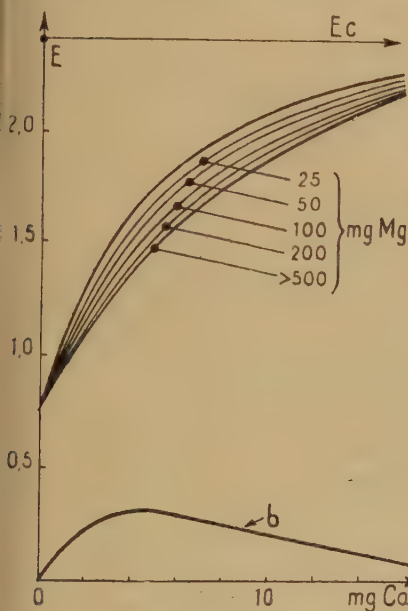


Fig. 11.

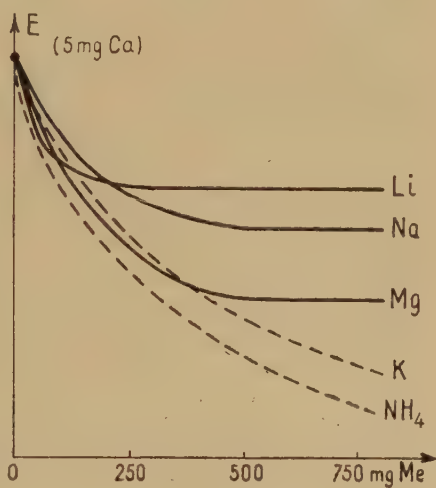


Fig. 12.

Fig. 11. — Influence de Mg^{2+} sur le dosage du calcium :
courbe *b* : valeur de l'interférence négative du Mg^{2+} .

Fig. 12. — Sensibilité du dosage du Ca^{2+} en présence d'ions étrangers :
phénomène de concentration indifférente.

dans un grand excès d'un autre. C'est ainsi que nous avons pu doser sans séparation des teneurs de 400 p. p. m. de calcium dans le sodium métallique.

Comme on connaît un grand nombre de réactifs qui, comme la murexide, subissent un changement de coloration dans un intervalle donné de concentration en cation, il serait souhaitable qu'une telle étude soit poursuivie pour chacun d'eux pour voir s'ils présentent également ce phénomène de concentration indifférente dont on pourrait tirer un grand parti dans l'analyse.

CHAPITRE IV

Le système $\text{Ca} + \text{SrCl}_2 \rightleftharpoons \text{Sr} + \text{CaCl}_2$ à 1000°C .

Les points de fusion des constituants se situent tous au-dessous de 900°C , le chlorure de strontium, le moins fusible, fondant à 873°C . Une étude à 900°C de la réaction aurait donc été possible, mais nous avons préféré opérer à 1000°C pour tous les systèmes examinés.

Le diagramme thermique des alliages $\text{Ca} - \text{Sr}$ dressé par Schottmiller, King et Kand ⁽⁹⁾ montre une miscibilité complète à l'état fondu. Il en est de même pour les chlorures. Comme nous avons constaté l'existence de deux phases à la température d'équilibre, le système est bivariant et la composition de l'une des phases est fonction de celle de l'autre.

Villa ⁽¹⁰⁾ qui a réuni dans un travail les énergies libres de formation de nombreux chlorures métalliques donne les valeurs suivantes pour les chlorures qui nous intéressent :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{T}(1120-1963^\circ \text{K})} &= -195\,230 - 24,44 \text{ T log T} + 112,6 \text{ T} \quad (\pm 2\,000 \text{ cal}) \\ &\quad \text{Ca}_{\text{liq}} + \text{Cl}_{2 \text{ gaz}} \rightarrow \text{CaCl}_{2 \text{ liq}} \\ &\quad \text{Sr}_{\text{liq}} + \text{Cl}_{2 \text{ gaz}} \rightarrow \text{SrCl}_{2 \text{ liq}} \\ \Delta G_{1145-1660^\circ \text{K}} &= -191\,560 + 27,35 \text{ T} \quad (\pm 5\,000 \text{ cal}). \end{aligned}$$

Il suffit de retrancher l'énergie libre de formation du chlorure de strontium de celle du chlorure de calcium, pour obtenir l'énergie libre de la réaction :



soit :

$$\Delta G_{1145-1660^\circ \text{K}} = -3\,670 - 24,44 \text{ T log T} + 85,25 \text{ T}$$

connu à 5 000 cal près, ce qui donne à $1\,273^\circ \text{K}$:

$$\Delta G_{1273} = 8\,230 \pm 5\,000 \text{ cal.}$$

L'équilibre est favorable à la formation de $\text{Ca} + \text{SrCl}_2$. Cette évaluation ne tient pas compte des chaleurs de mélange des chlorures entre eux et des sels entre eux, ni des chaleurs de dissolution des

⁽⁹⁾ SCHOTTMILLER, KING et KAND, *J. phys. Chem. (U.S.A.)*, 1958, **62**, 1446.

⁽¹⁰⁾ VILLA, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 1950, **69**, 9.

métaux dans les sels ; nous pouvons tirer la constante K de la loi d'action de masse par :

$$\log K = \frac{-\Delta G_T}{4,574 T} \quad \text{avec} \quad K = \frac{(Sr)(CaCl_2)}{(Ca)(SrCl_2)}$$

ce qui donne :

$$\log K = \frac{+802,4}{T} + 5,343 \log T - 18,632$$

et à 1 000° C :

$$K = 3,85 \cdot 10^{-2}$$

l'incertitude sur l'énergie libre de la réaction étant au moins égale à celle qui affecte celle de la formation de $SrCl_2$, soit 5 000 cal, les valeurs extrêmes que peut prendre K sont respectivement $27,8 \cdot 10^{-2}$ et $0,53 \cdot 10^{-2}$.

Réalisation pratique et analyse. - Pour atteindre l'équilibre nous sommes généralement partis de Ca et de $SrCl_2$, ce qui a permis de couvrir une large partie de l'isotherme. Pour les compositions extrêmes, le mélange initial était constitué soit de $SrCl_2$ et d'un alliage Sr — Ca, soit d'un mélange de calcium et des deux chlorures.

Les phases solidifiées se séparent sans difficulté. Bien nettoyée, la phase métallique ne renferme plus que de petites quantités de chlorure, correspondant à la faible solubilité des sels dans l'alliage fondu et à des inclusions inaccessibles.

La phase saline au contraire contient des quantités notables de métaux finement dispersés, qui se trouvaient en solution dans les sels fondus.

On voit que les 4 constituants de l'équilibre (Ca, Sr, $CaCl_2$, $SrCl_2$) se retrouvent dans les deux phases mais à des teneurs très différentes, grâce à quoi leur détermination est possible. Une seule et unique méthode analytique servira donc pour les deux phases. Un poids connu est dissous dans un léger excès d'acide nitrique. Dans la solution, on détermine le chlore total par gravimétrie de $AgCl$ et l'alcalinité totale par iodométrie, plus précise que le dosage alcalimétrique en retour.

Séparation Ca—Sr. -- L'impossibilité de doser correctement le calcium en présence de strontium et inversement par les méthodes de séparation classiques avait fait échouer une étude de cet équilibre, entreprise dès 1951-1952. Ce n'est que par photométrie de flamme que nous avons réussi le dosage correct des ions Ca^{2+} et Sr^{2+} dans les deux phases.

Nous avons utilisé la méthode dite à étalon interne de lithium, où la raie rouge de 6 708 Å sert de raie de référence. Le dosage a été effectué en comparant les solutions inconnues à des étalons, dans des domaines de dilution où la courbe d'étalonnage se rapproche d'une droite, ce qui permet des interpolations linéaires.

Pour le dosage du calcium nous avons utilisé la raie indigo de 4 227 Å, pour celui du strontium la raie bleue de 4 607 Å.

Sur cette longueur d'onde le strontium peut être dosé sans difficulté en présence de calcium par la méthode à étalon interne de lithium. L'interférence due au calcium n'est que de 4 p. 1 000, c'est-à-dire que pour un rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{Sr}} = 1$, l'erreur sur Sr sera de 4 p. 1 000 par excès. Une interférence de cet ordre, s'approchant de la limite de précision de l'appareil, peut être facilement éliminée par une légère correction.

L'interférence inverse, celle du strontium sur un dosage de calcium, est sensiblement du même ordre, soit de 5 p. 1 000 lorsqu'on se sert de la méthode directe, peu précise. Dans le cas de la méthode qui utilise la raie 6 708 Å du lithium comme référence, la présence de strontium renforce d'environ 20 p. 100 le signal Li, ce qui se traduit par des erreurs du même ordre mais par défaut sur le dosage du calcium. Nous avons levé la difficulté en réalisant plusieurs séries d'étalons dont chacun comprenait une quantité connue de Sr pour des teneurs variables de Ca. Chaque point d'analyse était placé dans un quadrilatère formé par 4 points d'étalonnage, ce qui permettait un dosage du calcium avec une précision de l'ordre de 0,3 à 0,5 p. 100.

A partir de ces différents dosages, le résultat analytique est calculé par deux approximations successives. Comme la teneur en chlore de la phase métallique est généralement de 1 p. 100 atomique, on n'en tient pas compte dans une première approximation et on calcule la composition brute de l'alliage. Devant l'impossibilité de connaître la composition réelle de l'alliage dissous dans les sels fondus, on admet que les métaux dissous se trouvent en même proportion que dans la phase métallique (voir chap. 1^{er}). A l'aide de cette hypothèse on calcule la teneur en calcium et strontium des métaux en excès dans la phase saline, ce qui permet de connaître la composition des sels.

Pour la deuxième approximation, on utilise le dosage du chlore dans l'alliage, sachant que les sels contenus ont la même composition que la phase saline que l'on vient d'analyser. A l'aide de la composition corrigée de l'alliage, on réévalue les quantités de calcium et de strontium métalliques dissous dans les sels, ce qui donne la composition exacte de la phase saline.

L'opération pourrait être répétée une troisième fois mais les diffé-

rences observées sont insignifiantes et de toute façon inférieures aux erreurs analytiques. Voici le schéma d'un tel calcul analytique :

Expérience n° 8 : mélange initial : 4,0 g Ca + 12,0 g SrCl_2 .

Phase métallique soumise à l'analyse 3,7975 g.

Phase saline soumise à l'analyse 7,1355 g.

	Phase métallique		Phase saline	
	Poids en g	En méq. g	Poids en g	En méq. g
Cl	0,0562	1,58	3,3200	93,63
Sr	1,176	26,84	3,211	73,29
Ca	2,556	127,54	0,565	28,19
	3,7882		7,096	Métaux en excès 7,85

Première approximation :

Phase métallique : $\text{Sr} = \frac{26,84}{154,38} = 17,39$ at p. 100 ; $\text{Ca} = 84,61$ at p. 100.

Phase saline : métaux dissous : $\text{Sr} = 7,85 \cdot 0,1739 = 1,37$ méq ; $\text{Ca} = 7,85 - 1,37 = 6,48$ méq

$\text{SrCl}_2 = 73,29 - 1,37 = 71,92$ méq d'où $\text{SrCl}_2 = 76,81$ mol p. 100

$\text{CaCl}_2 = 28,19 - 6,48 = 21,71$ méq d'où $\text{CaCl}_2 = 13,19$ mol p. 100

Deuxième approximation :

Phase métallique : sels dissous : 1,58 méq Cl, soit $1,58 - 0,768 = 1,21$ SrCl_2 et $1,58 - 1,21 = 0,37$ CaCl_2

d'où $\text{Sr} = 26,84 - 1,21 = 25,63$ méq soit $\text{Sr} = 16,77$ at p. 100

$\text{Ca} = 127,54 - 0,37 = 127,17$ méq soit $\text{Ca} = 83,23$ at p. 100

Phase saline : métaux dissous : $\text{Sr} = 7,85 \cdot 0,1677 = 1,32$ méq ; $\text{Ca} = 7,85 - 1,32 = 6,53$ méq

$\text{SrCl}_2 = 73,29 - 1,32 = 71,97$ méq d'où $\text{SrCl}_2 = 76,87$ mol p. 100

$\text{CaCl}_2 = 28,19 - 6,53 = 21,66$ méq d'où $\text{CaCl}_2 = 23,13$ mol p. 100

Résultat :

Phase métallique 16,77 at p. 100 Sr et 83,23 at p. 100 Ca.

Phase saline : 76,87 mol p. 100 SrCl_2 et 23,13 mol p. 100 CaCl_2 .

Résultats. - Les résultats obtenus avec 22 expériences réussies sont résumés sous forme d'une courbe qui représente l'isotherme à

1 000° C de la réaction : $\text{Ca} + \text{SrCl}_2 \rightleftharpoons \text{Sr} + \text{CaCl}_2$ (voir fig. 13). On a porté en abscisses la composition de la phase saline, en ordonnées celle de la phase métallique. L'absence de tout point singulier sur la courbe expérimentale confirme la miscibilité complète des métaux fondus d'une part, des chlorures d'autre part.

La valeur expérimentale moyenne de la constante $K = \frac{(\text{Sr})(\text{CaCl}_2)}{(\text{Ca})(\text{SrCl}_2)}$

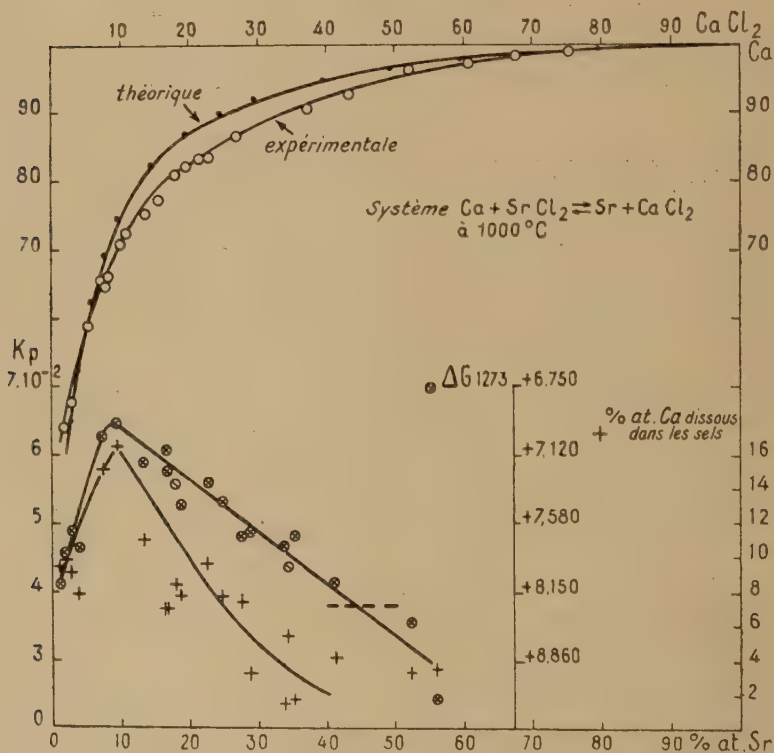


Fig. 13.

de l'équilibre est de $4,95 \cdot 10^{-2}$, les valeurs extrêmes trouvées étant de $6,45 \cdot 10^{-2}$ et de $2,43 \cdot 10^{-2}$, obtenues d'ailleurs avec des positions extrêmes pour lesquelles les dosages sont forcément moins précis, et où une petite erreur relative a une répercussion très grande sur la valeur de K . La valeur inférieure de $2,43 \cdot 10^{-2}$ est d'ailleurs isolée, la suivante atteignant déjà $3,53 \cdot 10^{-2}$. On peut donc écrire que $K = 4,95 \pm 2,0 \cdot 10^{-2}$.

La valeur théorique que nous avons calculée à l'aide des chaleurs

de formation de CaCl_2 et SrCl_2 est de $3,85 \cdot 10^{-2}$ avec des écarts bien supérieurs à ceux observés expérimentalement ($27,8$ à $0,53 \cdot 10^{-2}$). On peut donc dire que l'équilibre suit la loi d'action de masse parfaite avec une excellente approximation. Nous avons reporté sur la figure 13 l'isotherme calculée à l'aide des données thermiques, à côté de l'isotherme expérimentale. On constate non seulement l'écart des deux courbes correspondant à la légère différence des constantes, mais surtout la forme non hyperbolique de l'isotherme expérimentale qui coupe l'isotherme théorique en deux points, montrant ainsi une légère non-idéalité du système réel.

Ces faits ressortent mieux dans la partie inférieure de la figure 13, où nous avons tracé la courbe donnant en fonction de la composition de la phase métallique, la valeur de K (échelle de gauche) ou celle de l'énergie libre ΔG de la réaction (échelle de droite). On constate que K et ΔG varient notablement avec la composition de la phase métallique, donc aussi avec celle de la phase saline, révélant ainsi l'existence de faibles chaleurs de mélange et de plus un comportement légèrement non parfait des phases fondus.

Or, la chaleur totale de mélange du système est la somme de quatre effets thermiques qui correspondent :

- 1) à la formation de l'alliage liquide $\text{Ca} - \text{Sr}$ à partir des métaux purs,
- 2) à la formation du mélange fondu des chlorures,
- 3) à l'importante dissolution des métaux dans les sels,
- 4) à la faible dissolution des chlorures dans l'alliage fondu. La faible solubilité des chlorures fondus dans l'alliage étant pratiquement constante lorsque la composition de l'alliage varie, ce dernier effet ne peut être rendu responsable de la variation de ΔG . Par ailleurs il semble impossible *a priori* de déterminer lequel des trois premiers effets est à l'origine des écarts de ΔG sur la valeur théorique. Toutefois, il apparaît que la solubilité de l'alliage $\text{Ca} - \text{Sr}$ et surtout celle du calcium dans la phase saline suit de près la variation de l'énergie libre ΔG avec la composition des phases.

Nous avons tracé dans la partie inférieure de la figure 13 la courbe donnant la solubilité du calcium dans la phase saline. Pour cette courbe l'axe des abscisses correspondant à la concentration en CaCl_2 des sels, l'axe des ordonnées (échelle extérieure de droite) donne la teneur en calcium dissous. Malgré la dispersion des points expérimentaux on voit que la dissolution des métaux dans les sels semble être le phénomène qui détermine la légère non-idéalité du système.

Cette conclusion paraît d'autant plus justifiée que cette dissolution correspond en réalité à la formation d'ions du type M_2^{2+} ou M_3^{2+} (voir chap. VIII) qui se ferait avec un effet thermique positif, c'est-

à-dire avec absorption d'énergie, du moins pour les fortes concentrations de calcium dans l'alliage.

On pourrait en déduire que les effets thermiques n^{os} 1 et 2, à savoir les chaleurs de mélange à 1 000° C du calcium et du strontium d'une part, celles du CaCl_2 et SrCl_2 d'autre part, sont très faibles et que ces mélanges fondus suivent les lois des solutions parfaites.

CHAPITRE V

Le système $\text{Ca} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{CaCl}_2$ à 1 000° C.

Nous avons entrepris l'étude de cette réaction à 1 000° C pour nous mettre franchement au-dessus de la température de fusion du chlorure de baryum à 960°, corps le moins fusible des corps réagissants.

Le diagramme de solidification des alliages Ca — Ba ⁽¹¹⁾ indique une miscibilité totale des métaux fondus. De même les chlorures liquides sont complètement miscibles. A la température de 1 000° C, le système se présente en deux phases, l'alliage Ca — Ba d'une part, les chlorures d'autre part. Il est bivariant comme tous les systèmes que nous avons étudiés.

Les énergies libres de formation des chlorures fondus à partir des métaux fondus et de chlorure gazeux sont les suivantes ⁽¹⁰⁾ :

- $$\begin{aligned} (1) \quad & \text{Ca}_{\text{liq}} + \text{Cl}_2 \text{ gaz} \rightarrow \text{CaCl}_2 \text{ liq} \\ \Delta G_{120-1\,963^\circ \text{ K}} &= -195\,230 - 24,44 \, T \log T + 112,6 \, T (\pm 2\,000 \text{ cal}) \\ (2) \quad & \text{Ba}_{\text{liq}} + \text{Cl}_2 \text{ gaz} \rightarrow \text{BaCl}_2 \text{ liq} \\ \Delta G_{1233-1\,783^\circ \text{ K}} &= -197\,750 + 28,5 \, T (\pm 3\,000 \text{ cal}). \end{aligned}$$

En retranchant l'équation (2) de (1), on trouve pour la réaction :

$$\begin{aligned} & \text{Ca}_{\text{liq}} + \text{BaCl}_2 \text{ liq} \rightleftharpoons \text{Ba}_{\text{liq}} + \text{CaCl}_2 \text{ liq} \\ \Delta G_{1233-1\,783} &= +2\,520 - 24,44 \, T \log T + 84,1 \, T (\pm 3\,000 \text{ cal}) \end{aligned}$$

ce qui donne pour l'énergie libre à 1 000° C la valeur :

$$\Delta G_{1273} = +12\,990 \pm 3\,000 \text{ cal.}$$

abstraction faite des différents effets thermiques accompagnant la dissolution réciproque des constituants.

La valeur de ΔG montre que l'équilibre est assez fortement déplacé vers la formation de $\text{Ca} + \text{BaCl}_2$: en partant d'un mélange équi-

⁽¹¹⁾ E. A. SHELDON, *Thèse Université de Syracuse* (N. Y.), 1949.

moléculaire de $\text{Ca} + \text{BaCl}_2$, on ne trouve que 7 p. 100 atomique de baryum dans l'alliage et 7 p. 100 de chlorure de calcium dans les sels.

A partir de l'expression pour l'énergie libre, nous trouvons pour la constante K de la loi d'action de masse :

$$K = \frac{(\text{Ba})(\text{CaCl}_2)}{(\text{Ca})(\text{BaCl}_2)}$$

l'équation :

$$\log K = -\frac{550,9}{T} + 5,343 \log T - 18,39,$$

ce qui donne à 1 000° C :

$$\log K_{1\,273} = -2,230 \quad \text{et} \quad K_{1\,273} = 5,89 \cdot 10^{-3}.$$

En admettant que l'incertitude sur l'énergie libre de la réaction ne soit pas supérieure à celle affectant la formation de BaCl_2 , soit $\pm 3\,000$ cal, les valeurs extrêmes de K deviennent $1,80 \cdot 10^{-3}$ et $19,3 \cdot 10^{-3}$.

Réalisation pratique et analyse.

Pour préparer l'équilibre, il est préférable de partir d'un mélange de $\text{Ca} + \text{BaCl}_2$, qui sont les partenaires les moins réactifs. Mais en raison de la position déjà très déplacée de l'équilibre, il n'était guère possible de dépasser des teneurs de 10 p. 100 de baryum dans l'alliage avec ce mélange initial, d'autant plus que le poids moléculaire du chlorure de baryum est très élevé. Nous avons alors préparé des alliages de titre connu par fusion sous argon des métaux redistillés. Ces alliages chauffés avec du chlorure de baryum ont permis d'atteindre à l'équilibre 20 p. 100 de baryum dans la phase métallique.

Analyse. La séparation des phases après solidification du système trempé se fait facilement. Les métaux sont soigneusement débarrassés des sels qui y sont attachés. L'alliage ne contient plus alors que les faibles quantités de chlorures qui y étaient dissous à 1 000° C.

La phase saline contient de grandes quantités de métaux correspondant à la forte solubilité du calcium et surtout du baryum dans leurs chlorures.

La détermination des quatre constituants Ca , Ba , CaCl_2 et BaCl_2 qui se trouve dans chaque phase est délicate, car elle exige de toute façon la séparation analytique du baryum indosable par photométrie de flamme en présence de calcium. En effet, l'interférence

du calcium sur un dosage de baryum est énorme, pour un rapport $\text{Ca/Ba} = 1$, le signal du Ba est renforcé 25 fois par celui du Ca.

La séparation du baryum, a été réalisée par la méthode classique au chromate après modification. Le chromate de baryum précipité est redissous et transformé en BaSO_4 , qui est pesé. Le point délicat de cette séparation est le lavage du chromate de baryum qui entraîne du calcium et dont la solubilité dans l'eau n'est pas négligeable. Même en lavant le précipité avec de l'eau saturée en BaCrO_4 , nous avons constaté des pertes importantes de BaCrO_4 . Finalement nous avons eu de bons résultats en lavant avec une solution contenant du chromate d'ammonium et de l'acétate d'ammonium à la concentration que possèdent ces réactifs dans la solution à analyser après la précipitation.

Pour des phases où le rapport $\text{CaCl}_2/\text{BaCl}_2$ est petit, nous avons préféré séparer le baryum à l'aide d'alcool absolu additionné d'un peu d'éther sec, qui dissout CaCl_2 , alors que BaCl_2 y est presque insoluble.

Dosage du calcium. — a) *Par voie chimique.* — Dans une première étude du système $\text{Ca} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{CaCl}_2$ entreprise en 1952, quand nous ne disposions pas d'un photomètre à flamme, le calcium a été dosé sous forme d'oxalate après séparation du baryum à l'aide d'une des deux méthodes précédentes. La séparation à l'alcool utilisée pour un rapport Ca/Ba faible entraîne un peu de baryum dans la solution alcoolique. On y précipite alors simultanément $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{BaSO}_4$ et sépare le calcium par redissolution dans HCl suivie d'une nouvelle précipitation à l'état de CaC_2O_4 .

b) *Par photométrie de flamme*, dans une deuxième série d'essais entrepris en 1957. Sur la raie indigo 4227 Å du calcium, l'interférence du baryum est de 3 p. 1 000 seulement. Par ailleurs, la présence de baryum n'agit pas sur le circuit de l'étalon interne de lithium de sorte que nous avons pu utiliser cette méthode pour le dosage du calcium. Malgré ces circonstances favorables nous avons jugé utile d'opérer avec des solutions étalons contenant une constante quantité de 4 000 p. p. m. de baryum. Les solutions à doser étaient également ajustées à cette concentration. La précision de ces dosages, meilleure que 1 p. 100, était nettement supérieure à celle de la méthode à l'oxalate.

Essais de séparation de la suspension métallique $\text{Ca} - \text{Ba}$, dans les sels.

Dans le chapitre I^{er} consacré à la partie théorique, nous avons signalé l'intérêt qu'il y aurait à connaître la véritable composition de l'alliage dissous à 1 000° dans les chlorures fondus. Le calcium

et le baryum étant les alcalino-terreux les plus différents (le cas du magnésium est sans intérêt, voir chap. VII), les chances de réussir la séparation du brouillard métallique inclus dans les sels semblaient les plus favorables ici. Voici les différentes méthodes que nous avons essayées, d'ailleurs sans succès !

1) **Séparation dans l'ammoniac liquide.** -- Les métaux alcalino-terreux sont solubles dans l'ammoniac liquide en formant des métaux-ammonium, tandis que les chlorures donnent des composés d'addition $MCl_2 \cdot xNH_3$ pulvérulents. Mais des essais de broyage de phases salines sous ammoniac liquide, suivis de filtration nous ont donné des résultats décevants.

2) **Séparation par l'alcool.** - a) Une oxydation à l'air humide transforme la suspension métallique en oxyde ou hydroxyde. Ces corps sont insolubles dans l'alcool à 35 p. 100, alors que $CaCl_2$ et $BaCl_2$ s'y dissolvent. Nous avons fait de nombreux essais sur des mélanges de $BaCl_2 + BaO$; $CaCl_2 + CaO$, enfin $BaCl_2 - CaCl_2 - BaO - CaO$, préparés par fusion. Broyés dans l'alcool à 35 p. 100, nous avons certes constaté la dissolution des chlorures, mais elle s'accompagne partiellement d'une dissolution des hydroxydes. La chaux surtout passe notablement en solution dans l'alcool à 35 p. 100. Plusieurs phases salines furent néanmoins soumises à ce traitement, sans aucun résultat convaincant.

b) Nous avons ensuite essayé de séparer la totalité du chlorure de calcium et une partie du chlorure de baryum des oxydes métalliques en broyant la phase saline dans l'alcool absolu. La séparation réussit bien sur des mélanges de $BaCl_2 + CaCl_2$ en poudre, mais déjà avec des mélanges obtenus par fusion on ne dissout que 80 p. 100 environ du $CaCl_2$ présent. Les résultats sont encore plus décevants lorsqu'on essaye le traitement sur une phase saline. Remarquons que la séparation $BaCl_2 - CaCl_2$ réussit en absence d'oxydes, surtout lorsqu'il y a peu de $CaCl_2$ présent.

3) **Séparation des métaux sous forme de carbonates.** -- Nous avons pensé réussir la séparation en carbonatant les hydroxydes métalliques résultant de la suspension dans les sels solidifiés.

Pour cela nous avons fait passer un courant de CO_2 dans une solution concentrée de $BaCl_2 + CaCl_2$ contenant en suspension les hydroxydes $Ba(OH)_2$ et $Ca(OH)_2$. Après dilution on filtre les carbonates obtenus qu'on analyse. Malheureusement, même en solution concentrée, il y a des réactions d'échange entre les constituants avec formation de $BaCO_3$ au détriment de $CaCO_3$. Les carbonates obtenus étaient d'autant plus riches en $BaCO_3$ que le temps de passage de CO_2 était plus grand.

Ces tentatives de séparation restant infructueuses, nous avons admis que les métaux Ca — Ba dissous dans les chlorures fondus se trouvent dans la même proportion que dans l'alliage constituant la phase métallique. Le calcul de la composition des phases à partir des données analytiques se fait alors exactement de la même façon que pour le système Ca — SrCl_2 , étudié au chapitre précédent.

Résultats. — Chaque série d'essais, celle de 1952 et celle de 1956 comprenait une vingtaine d'expériences, dont les résultats ont permis de tracer l'isotherme reproduite dans la figure 14. On remarque

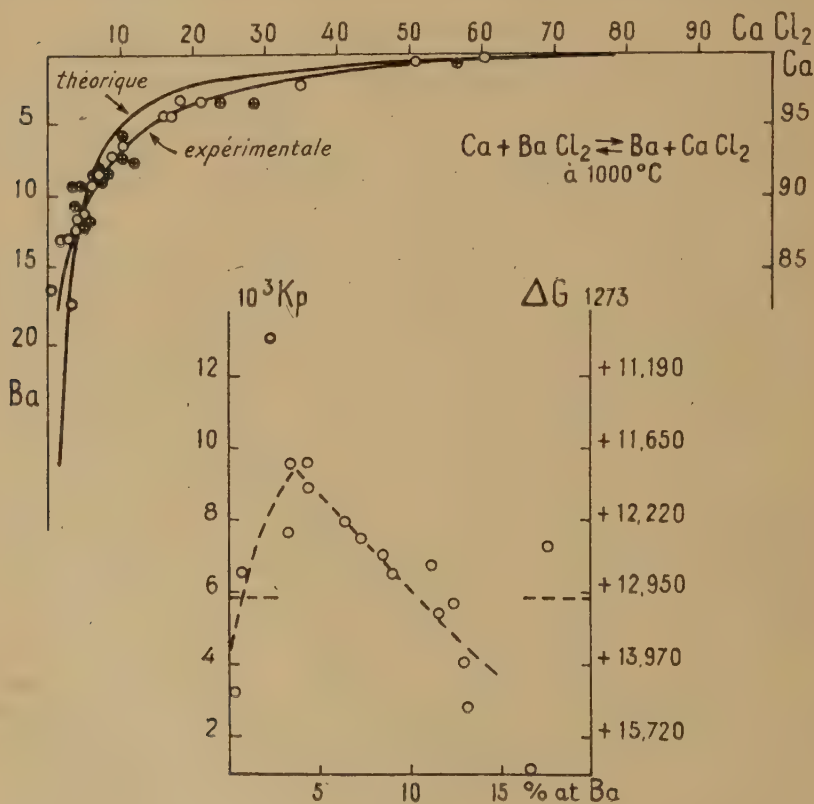


Fig. 14.

que la dispersion des points expérimentaux est beaucoup moins forte pour la deuxième série, où le calcium fut dosé par photométrie de flamme.

Les concentrations de baryum qui ont pu être atteintes s'échelonnent entre 0,2 et 18 p. 100 at. Pour des phases métalliques à titre de baryum supérieur, l'analyse de la phase saline aboutit à des résultats impossibles lorsque l'on admet comme nous avons dû le faire, que l'alliage dissous dans les sels fondus possède la même composition que la phase métallique. Dans tous les cas nous avons vérifié que la précision de nos méthodes de dosage n'était pas en cause. Cela prouve bien que l'hypothèse du caractère parfait de la solution des métaux dans les sels n'est vraie qu'en première approximation.

Nous avons tracé sur la figure 14 l'isotherme théorique calculée à partir de la constante $K = 5,89 \cdot 10^{-3}$. La moyenne des constantes trouvées expérimentalement est pour la première série d'essais $K = 7,35 \cdot 10^{-3}$, avec des valeurs extrêmes de 3,88 et $13,65 \cdot 10^{-3}$. Pour la deuxième série, plus précise $K = 6,47 \cdot 10^{-3}$, valeurs extrêmes 2,81 et $8,90 \cdot 10^{-3}$. La moyenne générale de K étant de $7,0 \cdot 10^{-3}$ et l'incertitude sur la constante théorique donnant une valeur comprise entre 1,80 et $19,3 \cdot 10^{-3}$, on voit que les valeurs expérimentales s'accordent bien avec la valeur calculée à l'aide des données thermiques. On peut donc dire que l'équilibre $\text{Ca} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{CaCl}_2$ suit la loi d'action de masse. On voit toutefois sur la figure 14 que l'isotherme expérimentale s'écarte de la courbe théorique qu'elle coupe d'ailleurs en deux points.

Dans la partie inférieure de la figure 14 nous avons tracé la courbe donnant la constante K et l'énergie libre de la réaction en fonction de la composition de la phase métallique. On constate que l'énergie libre ΔG varie avec la composition des phases révélant ainsi l'existence de chaleurs de mélange non négligeables.

L'effet total est la somme des chaleurs de mélange du calcium et du baryum d'une part, des chlorures fondus d'autre part et de la chaleur de dissolution des métaux dans les sels. La solubilité des chlorures dans les métaux fondus étant très faible, son influence thermique peut être négligée.

En raison de la position déjà extrême de l'équilibre en faveur de $\text{Ca} + \text{BaCl}_2$, il n'a pas été possible d'étudier la variation de la solubilité des métaux dans les sels pour des teneurs suffisamment élevées de baryum dans l'alliage, comme nous l'avons fait pour le système $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Cl}$.

On voit sur la courbe (fig. 14) que l'effet thermique de mélange est tout d'abord faiblement négatif, mais prend des valeurs positives importantes quand le titre de baryum de l'alliage dépasse 10 p. 100. Ce fait semble dû à la grande solubilité du baryum dans son chlorure, qui atteint 46 p. 100 à 1 000° C et on peut penser que c'est cette solubilité, c'est-à-dire la formation des ions Ba_2^{2+} , qui est responsable du comportement légèrement non idéal de l'équilibre.

CHAPITRE VI

Le système $\text{Sr} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{SrCl}_2$.

Comme pour les réactions précédentes, celle-ci a été étudiée à $1\,000^\circ\text{C}$. Les métaux strontium et baryum d'une part ⁽¹²⁾, leurs chlorures d'autre part, sont complètement miscibles à l'état fondu ainsi qu'il ressort des diagrammes de solidification correspondants. Nous sommes encore en présence d'un système bivariant, formé de trois constituants et de deux phases, métallique et saline comme c'est le cas pour tous les équilibres de cette série.

Nous déduisons l'énergie libre de la réaction :



des énergies de formation des chlorures, indiquées par Villa ⁽¹⁰⁾ :

$$\begin{aligned} \text{Sr}_{\text{liq}} + \text{Cl}_2 \text{ gaz} &\rightarrow \text{SrCl}_2 \text{ liq} \\ \Delta G &= -191\,560 + 27,35\,T \quad (\pm 5\,000 \text{ cal}) \quad (1\,145^\circ\text{-}1\,660^\circ\text{K}) \\ \text{Ba}_{\text{liq}} + \text{Cl}_2 \text{ gaz} &\rightarrow \text{BaCl}_2 \text{ liq} \\ \Delta G &= 197\,750 + 28,50\,T \quad (\pm 3\,000 \text{ cal}) \quad (1\,233^\circ\text{-}1\,783^\circ\text{K}) \end{aligned}$$

d'où il résulte pour :



$$\Delta G_{1\,233\text{-}1\,660^\circ\text{K}} = +6\,190 - 1,15\,T \quad (\pm 5\,000 \text{ cal})$$

ce qui donne pour l'énergie libre à $1\,000^\circ\text{C}$:

$$\Delta G_{1\,273} = 4\,725 \pm 5\,000 \text{ cal},$$

valeur qui ne tient pas compte des effets thermiques apparaissant lors de la dissolution réciproque des constituants.

La faible valeur positive de l'énergie libre indique que l'équilibre penche légèrement vers la formation de $\text{Sr} + \text{BaCl}_2$. Cette position est donc favorable à l'étude de l'isotherme. En partant de la formule donnant l'énergie libre de la réaction, l'expression de la loi d'action de masse :

$$K = \frac{(\text{Ba})(\text{SrCl}_2)}{(\text{Sr})(\text{BaCl}_2)} \text{ devient } \log K_T = -\frac{1,353}{T} \pm 0,252,$$

ce qui donne à $1\,000^\circ\text{C}$:

$$\log K_{1\,273} = -0,810 \text{ et } K_{1\,273} = 0,155.$$

⁽¹²⁾ G. HIRST, *Thèse Syracuse* (N. Y.), 1953.

L'incertitude sur la valeur de l'énergie libre étant au moins égale à celle affectant ΔG_{SrCl_2} , soit $\pm 5\,000$ cal, les valeurs extrêmes de K_{1273} sont respectivement de $2,14 \cdot 10^{-2}$ et de 1,12. On pouvait trouver la même valeur de K_T en divisant la constante de l'équilibre $\text{Ca} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{CaCl}_2$ par celle de $\text{Ca} + \text{SrCl}_2 \rightleftharpoons \text{Sr} + \text{CaCl}_2$.

Réalisation pratique et analyse. — Comme notre réserve de métaux alcalino-terreux comportait beaucoup plus de baryum que de strontium, nous avons réalisé la plupart des équilibres en partant d'un mélange de baryum et de chlorure de strontium. Quelques points ont été atteints à l'aide du mélange inverse $\text{Sr} + \text{BaCl}_2$, ou à l'aide de mélanges ternaires de $\text{Ba} + \text{Sr} + \text{BaCl}_2$.

A l'aide d'une vingtaine d'expériences bien réussies, nous avons ainsi pu parcourir l'isotherme entre 2,5 et 75 p. 100 de baryum et 80 et 1,5 p. 100 at. de chlorure de strontium.

La séparation des phases trempées se fait facilement. La phase métallique, brillante à l'ouverture du tube, se ternit rapidement à l'air. La phase saline était généralement très foncée en raison de sa forte teneur en métaux dispersés qui y étaient dissous à l'état fondu. Aucune odeur d'ammoniac ne s'en dégageait, démontrant ainsi l'absence d'azote dans le tube à réaction au moment de la fermeture.

L'analyse exigeait ici encore une séparation du baryum. Nous avons utilisé la méthode au chromate comme dans le cas de la séparation $\text{Ca} - \text{Ba}$, traitée au chapitre précédent. Toutefois dans la séparation $\text{Sr} - \text{Ba}$, la détermination du baryum sous forme de sulfate nous a donné de mauvais résultats. Malgré une première séparation sous forme de BaCrO_4 , 5 à 10 p. 100 de sulfate de strontium étaient encore entraînés par le sulfate de baryum. Nous avons alors opéré par double précipitation du baryum à l'état de BaCrO_4 , procédé qui nous a donné satisfaction grâce à une mise au point des lavages successifs. Le premier précipité de BaCrO_4 est lavé trois fois avec une solution contenant le tampon l'acétate d'ammonium et le réactif le bichromate d'ammonium à une concentration sensiblement voisine de celle du filtrat. Il est redissous dans 30 cm³ environ d'acide nitrique dilué huit fois et reprécipité ; le lavage de ce deuxième précipité s'effectue comme précédemment, mais on le fait suivre d'un autre lavage pour éliminer les ions chromates non liés au baryum, en traitant le précipité trois fois avec une solution diluée d'acétate d'ammonium ammoniacale. Dans ce dernier précipité de BaCrO_4 , le baryum est déterminé par titrage iodométrique de l'ion chromate. Cette méthode a donné des résultats exacts à 1 p. 100 près.

Le dosage du strontium fut effectué par photométrie de flamme sur la raie bleue de 4 607 Å à l'aide de la méthode à étalon interne de lithium. Avec une flamme d'acétylène l'interférence sur le stron-

tium est de 10 p. 1 000, donc non négligeable. Nous l'avons d'ailleurs éliminée en opérant avec des solutions étalons contenant une quantité constante (2 000 p. p. m.) de baryum. Les solutions à doser dont la teneur en baryum était connue grâce à l'analyse étaient également ajustées à cette valeur. Dans ces conditions la précision du dosage de strontium était de l'ordre de 0,5 p. 100.

Résultats. — Les résultats obtenus nous ont permis de tracer l'isotherme de 1 000° C reproduite sur la figure 15. Nous y avons tracé

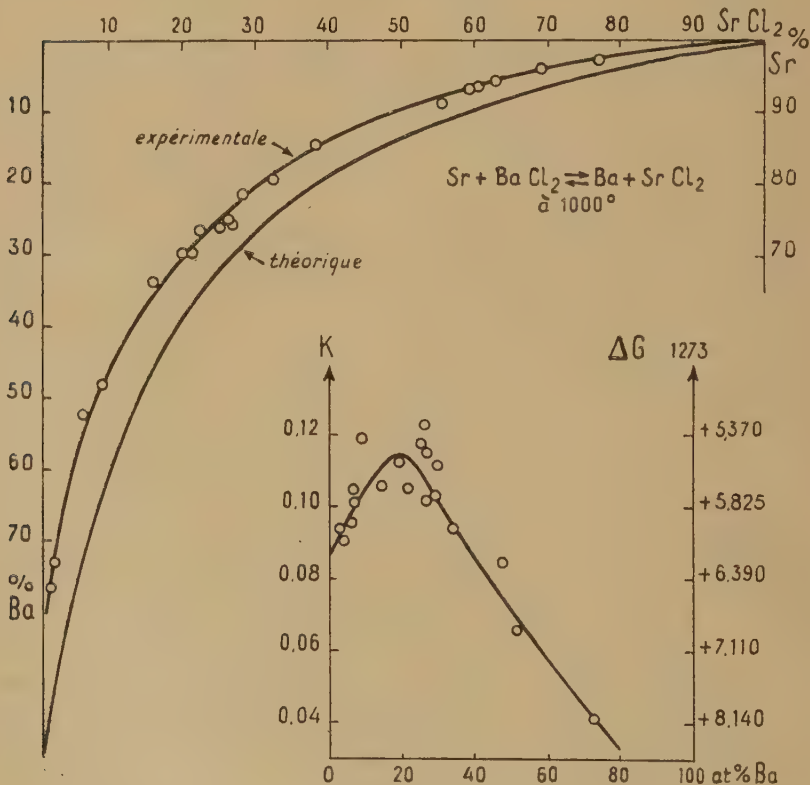


Fig. 15.

également l'isotherme théorique calculée à partir de la constante $K = 0,155$ évaluée à l'aide des données thermodynamiques. La moyenne des constantes expérimentales est de 0,0994, soit 0,10 avec des valeurs extrêmes de 0,042 et 0,123, alors que l'incertitude sur

l'énergie libre s'exprime par une dispersion beaucoup plus grande de la constante K théorique, étalée de 0,021 à 1,12. L'équilibre suit donc la loi d'action de masse parfaite de façon très satisfaisante, d'autant plus que la valeur inférieure de la constante expérimentale $K = 0,042$ est unique et correspond au point extrême de composition 73 p. 100 de baryum et 1,51 p. 100 de chlorure de strontium.

Remarquons encore que le rapport des constantes expérimentales moyennes des équilibres $\text{Ca} - \text{Ba} - \text{Cl}$ et $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Cl}$ donnerait

$$K = \frac{7,0 \cdot 10^{-3}}{4,95 \cdot 10^{-2}} = 0,142, \text{ valeur très voisine de la constante calculée.}$$

Néanmoins l'isotherme expérimentale s'écarte systématiquement de la courbe théorique sans la couper, ce qui était le cas pour les équilibres étudiés précédemment. Pour faire apparaître la variation de l'énergie libre et de K qui correspond à cet écart, nous avons tracé dans la partie inférieure de la figure 15 la courbe donnant K_p et ΔG en fonction de la composition de la phase métallique. On observe une variation notable de ces grandeurs ce qui montre l'existence de faibles chaleurs de mélange et, partant, une légère non-idéalité des phases fondues. La variation globale de l'énergie libre à température constante est la somme des chaleurs de mélange des métaux formant l'alliage, des sels formant la phase saline et surtout de la chaleur de dissolution des métaux dans les sels fondus, et peut-être aussi celle concernant la solubilité des sels dans les métaux. En effet, contrairement à ce que nous avons observé pour les systèmes précédents, les sels semblent se dissoudre notablement

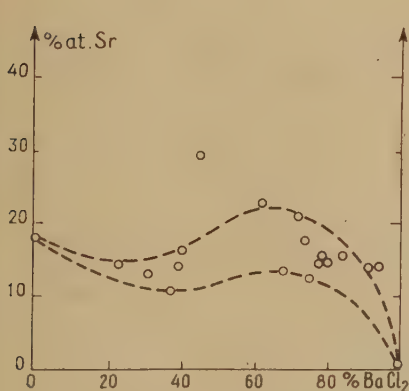


Fig. 16.

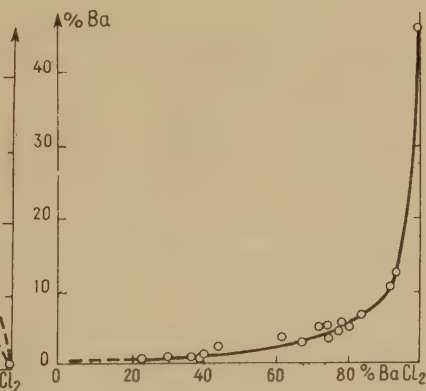


Fig. 17.

Fig. 16. — Solubilité du strontium dans la phase saline de l'équilibre : $\text{Sr} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{SrCl}_2$.

Fig. 17. — Solubilité du baryum dans la phase saline du même équilibre.

dans l'alliage Sr — Ba (jusqu'à 9 p. 100), à moins qu'il s'agisse d'inclusions impossibles à éliminer avant l'analyse.

Nous avons tracé les courbes donnant en fonction de la composition de l'alliage la solubilité du strontium (fig. 16) et du baryum (fig. 17) dans la phase saline fondue. On voit que la solubilité du baryum augmente à peu près linéairement avec sa teneur dans la phase métallique. Par contre, la solubilité du strontium semble passer par un minimum pour une composition de l'alliage de 25 p. 100 atomique de baryum, pour laquelle ΔG est à peu près maximum (fig. 15). Il est vrai que la dispersion des points expérimentaux, notamment pour les faibles teneurs en baryum de l'alliage, rend cette conclusion hasardeuse. Par ailleurs, il ne faut pas perdre de vue que les valeurs de ces solubilités sont calculées en admettant que la solution de l'alliage dans les sels soit idéale, c'est-à-dire que l'alliage dissous ait la même composition que celui qui surnage.

Malgré ces imprécisions, les faits semblent montrer que la faible non-idéalité du système est due en premier lieu à l'effet thermique accompagnant la dissolution des métaux dans leurs chlorures, c'est-à-dire à la formation d'ions Sr_2^{2+} , Sr_3^{2+} et Ba_2^{2+} .

CHAPITRE VII

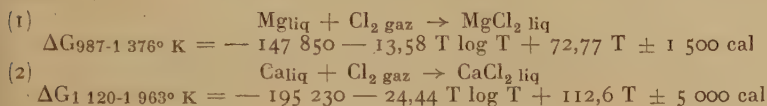
Le système $\text{Mg} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{MgCl}_2$ à 860 et 1 000° C.

C'est le premier système entre sels et métaux alcalino-terreux dont nous avons entrepris l'étude. En raison de sa position extrême en faveur de $\text{Mg} + \text{CaCl}_2$, il n'y avait *a priori* que peu d'espoir de pouvoir tracer une isotherme de façon satisfaisante. Dans ces conditions, cette étude nous a surtout fourni l'occasion de mettre au point des méthodes analytiques permettant de doser des traces de calcium dans le magnésium et *vice versa*.

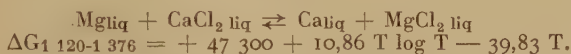
Les diagrammes de solidification des alliages Ca — Mg et des sels CaCl_2 — MgCl_2 indiquent une miscibilité totale à l'état fondu. La formation du composé intermétallique CaMg_2 n'était pas gênante, puisque son point de fusion se trouve à 714° C.

Nous sommes donc en présence d'un système bivariant. Les énergies libres de formation des chlorures fondus à partir des métaux

fondus et de chlore gazeux sont données par les équations suivantes (10) :



ce qui nous donne pour la réaction :



On en déduit la constante théorique de la loi d'action de masse :

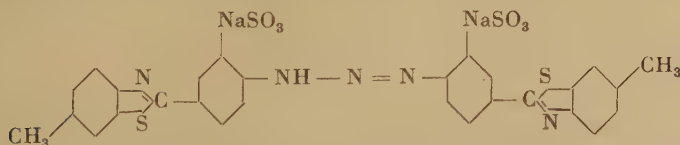
$$K_p = \frac{(\text{Ca})(\text{MgCl}_2)}{(\text{Mg})(\text{CaCl}_2)}$$

$$\log K_p = -\frac{10\,120}{\text{T}} - 2,374 \log \text{T} + 8,708.$$

$K_p = 1,58 \cdot 10^{-7}$ à $1\,000^\circ \text{ C}$ et $2,0 \cdot 10^{-8}$ à 860° C pour $\Delta G = +39\,600 \pm 5\,000 \text{ cal}$.

L'équilibre est complètement déplacé vers $\text{Mg} + \text{CaCl}_2$. A l'aide de ces valeurs de K on peut calculer qu'en partant d'un mélange équimoléculaire des corps réagissants : $\text{Mg} + \text{CaCl}_2$ à $1\,000^\circ \text{ C}$ la phase métallique sera constituée par du magnésium à 99,96 p. 100 at., la phase saline par du chlorure de calcium ayant la même pureté. Dans la pratique les teneurs en calcium du magnésium et en MgCl_2 du CaCl_2 sont un peu plus grandes, mais restent à la limite des possibilités analytiques.

Nous nous sommes donc attachée à améliorer les méthodes analytiques existantes en vue de les rendre aptes à résoudre ce problème, surtout celui du dosage de traces de calcium dans le magnésium. Le problème inverse, la détermination de traces de magnésium dans le calcium, peut être résolu par le dosage colorimétrique à l'aide du jaune thiazole J ou « jaune titane » :



Nous avons opéré avec un colorimètre Lange selon le mode opératoire proposé par Urbach et Baril⁽¹³⁾. La précision obtenue ne dépassait guère 3 p. 100 dans des conditions favorables et était certainement bien moins bonne dans notre cas.

(13) URBACH et BARIL. *Mikrochemie*, 1933, **14**, 363.

Dosage du calcium. — Nous avons donné au chapitre III les détails des méthodes employées. Signalons ici que nous avons successivement utilisé les méthodes suivantes :

- dosage colorimétrique à l'aide du tungstate de calcium,
- dosage colorimétrique par la murexide (purpuréate d'ammonium),
- dosage par photométrie de flamme : l'interférence du magnésium sur le dosage du calcium ($4\,227\text{ \AA}$) est de 6 p. 1 000. Nous en avons tenu compte en corrigeant les résultats obtenus. La valeur non négligeable de cette interférence ne permet pas d'espérer une grande précision dans le cas de dosages où le rapport Mg/Ca dépasse la valeur 100, comme c'était souvent le cas au cours de cette étude. La méthode colorimétrique à l'aide de la murexide est alors préférable, puisque le dosage peut être effectué quel que soit le rapport Mg/Ca .

Lorsque le rapport Mg/Ca est inférieur à 50, on peut aussi se servir du titrage complexométrique à l'aide du complexon III (sel disodique de l'acide éthylène-diamino-tétracétique). Cette méthode très rapide donne avec une bonne précision la somme $\text{Mg} + \text{Ca}$, en présence de noir ériochrome T, et le calcium en présence de murexide qui sert ici d'indicateur.

Résultats. — Nous avons étudié la réaction à 860° et $1\,000^\circ\text{ C}$. En partant de $\text{Mg} + \text{CaCl}_2$ en proportions variables, la phase métallique contient à $1\,000^\circ\text{ C}$ environ $\frac{1}{1\,000}$ de calcium, la phase saline $\frac{1}{1\,000}$ de chlorure de magnésium. En partant d'un mélange ternaire $\text{Mg} + \text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, la phase saline aura pratiquement la composition $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ initiale, mais le calcium n'est plus dosable dans les métaux. Il en sera de même pour le chlorure de magnésium, lorsque le mélange initial est composé de $\text{CaCl}_2 + \text{Mg} + \text{Ca}$. A 860° C ces concentrations sont encore au moins dix fois plus faibles, et malgré nos efforts nous ne sommes pas arrivés à des résultats cohérents.

Après la mise au point des différentes méthodes analytiques, nous avons fait une série d'expériences à $1\,000^\circ\text{ C}$, en partant d'un mélange initial de 1 Mg pour 1 CaCl_2 , auquel on ajoutait des quantités croissantes de calcium métallique. Dans ces conditions, la phase métallique est constituée par un alliage $\text{Mg} - \text{Ca}$, la phase saline par CaCl_2 contenant des traces de MgCl_2 particulièrement difficiles à doser.

Cette partie nous a semblé intéressante par le fait que les alliages $\text{Mg} - \text{Ca}$ forment un composé intermétallique défini de formule

CaMg_2 fondant à 714°C , cas qui ne s'était pas présenté avec les autres métaux alcalino-terreux Ca , Sr , Ba , qui ne forment que des séries continues de cristaux mixtes. On constate en effet que la constante de la loi d'action de masse augmente considérablement avec la concentration en calcium de l'alliage. Nous avons tracé dans la figure 19 la courbe donnant la valeur de l'énergie libre

Fig. 18.

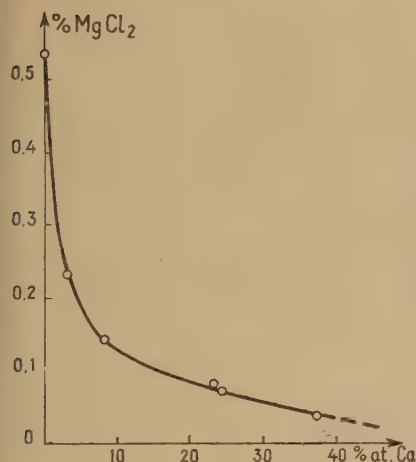


Fig. 18. — Isotherme de l'équilibre : $\text{Mg} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{MgCl}_2$ à 1000°C .

Fig. 19.

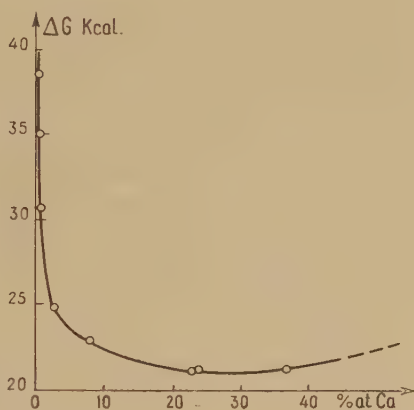


Fig. 19. — Variation de l'énergie libre de la réaction : $\text{Mg} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{MgCl}_2$ à 1000°C .

Fig. 20. — Solubilité du calcium dans la phase saline du même équilibre.

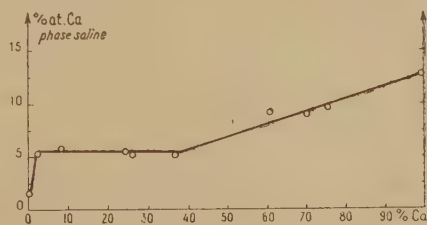
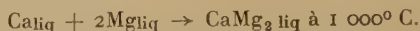


Fig. 20.

de la réaction, qui est proportionnelle à $\log K_p$. Cette courbe part de la valeur théorique de $\Delta G = +39\,600 \text{ cal} \pm 5\,000$; le point à 0,05 p. 100 est dû à une mesure de solubilité de J. W. Tomlinson (14) ; les autres points correspondent à ceux de la figure 18. On observe une chute très rapide de ΔG qui semble passer par un minimum vers 30 p. 100 at. de Ca , ce qui correspond au composé CaMg_2 . Cette chute de l'ordre de $18\,000 \text{ cal}$ correspond à peu près à l'enthalpie de formation de ce corps pour lequel on trouve dans les tables des valeurs $\Delta H_{298} = -15\,600$ à $21\,300$ et indiquerait que CaMg_2 n'est que partiellement dissocié à 1000°C .

Nous avons essayé d'évaluer cette dissociation en calculant l'énergie libre de la réaction :



Malheureusement ni l'entropie de formation et de fusion, ni les chaleurs spécifiques à l'état solide et liquide de ce corps ne sont connues. Une estimation grossière de ces inconnues nous a permis d'évaluer la dissociation de CaMg_2 à $1\,000^\circ$ à 75 p. 100 environ. En tenant compte des incertitudes très grandes affectant K_p et donc ΔG non seulement pour la valeur théorique, mais surtout pour les valeurs expérimentales pour lesquelles les dosages des traces de MgCl_2 dans la phase saline sont décisives, il semble néanmoins sûr que la diminution de ΔG soit due en premier lieu à la formation partielle du composé CaMg_2 . Il est regrettable que les dosages ne nous aient pas permis de prolonger la courbe pour des teneurs en calcium plus élevées, où l'on pouvait s'attendre à une augmentation de ΔG .

Un autre fait semble confirmer ces déductions. Nous avons tracé dans la figure 20 la courbe donnant à $1\,000^\circ \text{C}$ la solubilité du calcium dans la phase saline (CaCl_2) en fonction de sa teneur dans l'alliage. On constate que dès que le titre du calcium atteint 2 p. 100, cette solubilité est pratiquement constante. Elle ne croît qu'à partir d'alliages contenant plus de 40 p. 100 de calcium. Cette solubilité constante n'est pas forcément en contradiction avec une importante dissociation de CaMg_2 . En effet, la figure 19 montre qu'entre 2 et 33 p. 100 de calcium dans l'alliage, l'énergie libre de la réaction diminue d'environ 5 000 cal. Cet effet thermique correspond exclusivement à la formation de CaMg_2 et il représente environ le quart de l'énergie libre de formation de CaMg_2 à la température ordinaire. On trouverait donc, en première approximation, un coefficient de dissociation de 75 p. 100.

CHAPITRE VIII

Les solutions métal-sel et le problème des sous-chlorures alcalino-terreux.

L'expérience a montré depuis fort longtemps que les métaux alcalino-terreux se dissolvent notablement dans leurs halogénures fondus. Ce fait a conduit les chercheurs à admettre la formation de composés intermédiaires, dont le type le plus simple serait MX ou M_2X_2 ,

(14) J. W. TOMLINSON, *Physico-Chem. Measurements High Temp.*, 1959, 247.

M étant un métal alcalino-terreux et X un halogène. Déjà Moissan ⁽¹⁵⁾, et après lui de nombreux auteurs, ont attribué la couleur rouge ou violacée des produits obtenus par fusion du métal avec son halogénure à la formation d'un sous-sel. Un travail important a notamment été fourni par Guntz et Benoit ⁽¹⁶⁾ qui ont conclu à l'existence des sous-halogénures du type MX. Plus récemment Cubicciotti et Thurmond ⁽¹⁷⁾, Schäfer et Niklas ⁽⁵⁾, Tomlinson ⁽¹⁴⁾, ont étudié les systèmes du type M — MX par analyse thermique.

Les produits obtenus par ces auteurs étaient gris clair et Wehner ⁽¹⁸⁾ a pu montrer que les colorations rouge ou violette observées antérieurement semblaient en réalité être dues à la formation d'un chloronitride du type Ca_3NCl .

Wehner ⁽¹⁸⁾, Ehrlich et Gentsch ⁽¹⁹⁾ ont examiné les produits gris obtenus par réaction du calcium sur le chlorure de calcium aux rayons X et ont conclu à l'existence d'un sous-chlorure de formule CaCl . Mais le volume d'hydrogène dégagé au contact de l'eau par ces produits était toujours très inférieur à celui exigé par la théorie (entre 5 et 36 p. 100 du volume théorique).

Au cours de nos expériences nous avons toujours observé la forte solubilité des métaux alcalino-terreux dans leurs chlorures fondus et, dès 1948, nous avons essayé de nous rendre compte s'il y avait formation de sous-chlorure. Pour cela nous avons procédé à l'analyse thermique des systèmes : $\text{Ca} - \text{Cl}$, $\text{Sr} - \text{Cl}$, $\text{Ba} - \text{Cl}$, surtout du côté des mélanges riches en chlorures.

Le dispositif utilisé comprenait un tube de porcelaine dans lequel était placé un creuset en acier décarburé, contenant le mélange réagissant sous atmosphère d'argon. Un couple $\text{Pt} - \text{PtRh}$ ou $\text{Cr} - \text{Al}$ dans une gaine d'acier plongeait dans le sel fondu et permettait aussi l'agitation. Dans certains essais nous avions réalisé une agitation mécanique en vue de garantir l'homogénéité de la masse et de faciliter les échanges thermiques. Les courbes de refroidissement et d'échauffement étaient enregistrées photographiquement. Les résultats de ces analyses thermiques étaient assez décevants, car il était très difficile d'obtenir des résultats reproductibles. Par ailleurs les courbes montraient de nombreux accidents que nous n'avons pas toujours pu interpréter de façon satisfaisante. En accord avec Tomlinson ⁽¹⁴⁾, nous pensons que la faiblesse des effets thermiques observés, la mauvaise transmission de la chaleur et les phénomènes de surfusion sont à l'origine de ces difficultés qui sont partiellement

⁽¹⁵⁾ MOISSAN, C. R., 1898, **127**, 29 ; *Ann. Chim. Phys.*, 1899 [7], **18**, 311.

⁽¹⁶⁾ GUNTZ et BENOIT, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 709.

⁽¹⁷⁾ CUBICCIOTTI et THURMOND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2149.

⁽¹⁸⁾ WEHNER, *Z. anorg. Chem.*, 1954, **32**, 337.

⁽¹⁹⁾ EHRlich et GENTsch, *Naturw.*, 1953, **40**, 460.

levées par l'analyse thermique différentielle et l'observation des courbes d'échauffement.

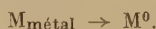
Néanmoins nous avons pu constater qu'aucune donnée n'indique avec certitude la formation d'un sous-chlorure défini et cristallisé. Dans ces conditions et dans l'état actuel de nos connaissances, il semble beaucoup plus intéressant d'utiliser les résultats obtenus en vue de l'étude de la nature des solutions des métaux alcalino-terreux dans leurs chlorures fondus.

Pour cela nous allons appliquer les lois de Raoult aux solutions diluées de métal alcalino-terreux dans son chlorure fondu. Rappelons tout d'abord que, d'une façon générale, les sels fondus et notamment les halogénures alcalins et alcalino-terreux sont complètement dissociés. On a donc :



En dissolvant le métal M dans son chlorure fondu plusieurs cas sont possibles suivant la nature de la solution obtenue (voir système Cl — CdCl_2 , Grjotheim ⁽²⁰⁾) :

1) En cas de dissolution atomique, on a :



En appelant n_{M} et n_{MCl_2} la concentration du métal alcalino-terreux et de son chlorure dans le mélange, $N_{\text{M}^{2+}}$ celle de l'ion M^{2+} , on aura :

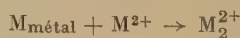
$$N_{\text{M}^{2+}} = \frac{n_{\text{MCl}_2}}{n_{\text{MCl}_2} + n_{\text{M}}}.$$

2) Formation d'ions M^+ suivant :



$$N_{\text{M}^{2+}} = \frac{n_{\text{MCl}_2} - n_{\text{M}}}{n_{\text{MCl}_2} + n_{\text{M}}}.$$

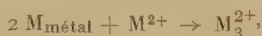
3) Formation d'ions M_2^{2+} suivant :



$$N_{\text{M}^{2+}} = \frac{n_{\text{MCl}_2} - n_{\text{M}}}{n_{\text{MCl}_2}}.$$

⁽²⁰⁾ K. GRJOTHEIM, F. GRÖNVOLD et J. KROGH-MOE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 5824.

4) En dehors de ces trois cas les plus simples, on peut envisager dans certains cas la formation d'ions M_3^{2+} suivant :



et l'on a :

$$N_{M^{2+}} = \frac{n_{MCl_2} - \frac{1}{2} n_M}{n_{MCl_2}}.$$

En admettant que les solutions des métaux dans leurs halogénures suivent la loi de Raoult (ce qui semble vérifié) et qu'il n'y a pas formation de cristaux mixtes, on peut appliquer l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$L_f = \frac{-R \ln N_{M^{2+}}}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}} = \frac{-4,573 \log N_{M^{2+}}}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}}$$

dans laquelle L_f est la chaleur de fusion du chlorure MCl_2 , T_0 le point de fusion de MCl_2 et T le point de cristallisation commençante de la solution de M dans MCl_2 .

On voit que suivant le mécanisme de la dissolution, la valeur $N_{M^{2+}}$ varie et avec elle la chaleur de fusion déterminée à l'aide de la formule ci-dessus. En comparant la valeur de L_f ainsi déterminée à celle obtenue par calorimétrie et extraite des tables, on peut espérer pouvoir se faire une idée sur la nature des solutions des métaux alcalino-terreux dans leurs sels fondus. Voici les résultats tirés de nos courbes de refroidissement des mélanges $M - MCl_2$.

1° $Ca - CaCl_2$, chaleur de fusion, $L_f = 6,8 \pm 0,1$ kcal/mol $CaCl_2$.

Nature de la solution . . .	Ca^0	Ca_2^{2+}	Ca^+	Ca_3^{2+}
L_f en kcal/mol.	$12,3 \pm 3$	$15,2 \pm 3$	$26,7 \pm 7$	$7,1 \pm 1,5$

2° $Sr - SrCl_2$, chaleur de fusion, $L_f = 4,1 \pm 0,6$ kcal/mol $SrCl_2$.

Nature de la solution . . .	Sr^0	Sr_2^{2+}	Sr^+	Sr_3^{2+}
L_f en kcal/mol.	$7,6 \pm 3$	$8,8 \pm 3$	$15,5 \pm 5$	$4,2 \pm 1,5$
Valeurs obtenues avec peu d'expériences				

3° Ba — BaCl₂, $L_f = 5,40$ kcal/mol BaCl₂.

Nature de la solution . . .	Ba ⁰	Ba ₂ ²⁺	Ba ⁺	Ba ₃ ²⁺
L_f en kcal/mol.	$5,7 \pm 1,5$	$6,9 \pm 1,5$	$12,0 \pm 3,5$	$3,3 \pm 0,5$

On constate que dans tous les cas on peut éliminer l'hypothèse de la formation d'ion M⁺ monovalent. La différence entre la solution atomique vraie et la formation d'ions M₂²⁺, qui semble la plus plausible est inférieure aux erreurs expérimentales qui sont évidemment considérables dans ce genre de mesures. Mais il est frappant que les résultats s'accordent le mieux avec la formation d'ions M₃²⁺ pour le calcium et le strontium, d'ions M₂²⁺ pour le baryum.

Ce fait pourrait s'expliquer par le rayon ionique plus grand du baryum qui empêcherait l'association de trois atomes en un seul ion. Il est remarquable que les résultats obtenus par Tomlinson ⁽¹⁴⁾ sur le système Ca — CaF₂ sont absolument analogues aux nôtres. Mais ces auteurs n'ont pas conclu à la formation d'ion Ca₃²⁺, mais ont cherché à déterminer une autre valeur de la chaleur de fusion du CaF₂ par cryoscopie de NaCl dans CaF₂. Mais même la chaleur de fusion ainsi trouvée reste bien inférieure à la valeur correspondante à la formation de Ca₂²⁺.

Il faut toutefois souligner que ces déductions ne sont valables que dans l'absence de toute solution solide du métal M dans le sel MCl₂. Or Schäfer et Niklas ⁽⁵⁾ ont publié en 1952 un diagramme du système Ba — BaCl₂ qui comprend précisément un domaine de cristaux mixtes s'étendant jusqu'à la température eutectique qui serait de 878° C, pour une composition de la solution saline de 92 p. 100 de BaCl₂. On sait que dans ce cas la formule de Clausius-Clapeyron prend la forme :

$$L_f = - \frac{4,573 \log \frac{N_{M^{2+}}}{N'_{M^{2+}}}}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}}$$

dans laquelle $N'_{M^{2+}}$ signifie la concentration du solvant M²⁺ dans la solution solide.

En évaluant la chaleur de fusion L_f du chlorure de baryum à l'aide des données de Schäfer et Niklas ⁽⁵⁾, on trouve :

Dans le cas de solution atomique : $L_f = 2,75$ kcal.

Dans le cas de Ba₂²⁺ : $L_f = 3,87$ kcal.

Dans le cas de Ba^+ : $L_f = 9,5$ kcal.

Dans le cas de Ba_3^{2+} : $L_f = 0,4$ kcal ;

aucune de ces valeurs n'est identique aux 5,4 kcal de la chaleur de fusion du chlorure de baryum, mais c'est tout de même la solution contenant Ba_2^{2+} qui s'en rapproche le plus. Vu l'incertitude sur la composition de la solution solide, nous retrouvons la forme Ba_2^{2+} comme la plus vraisemblable.

Dans le cas du chlorure de strontium et de calcium, l'apparition de faibles solubilités à l'état solide ferait militer en faveur de l'existence des ions Sr_2^{2+} et Ca_2^{2+} , à côté desquels une proportion importante d'ions triatomiques pourraient subsister.

Si à la lumière de ce qui précède, il semble certain que les métaux alcalino-terreux dissous dans leurs halogénures forment des ions du type M_2^{2+} ou M_3^{2+} , l'existence des sous-sels cristallisés solides n'en est pas prouvée pour autant. Certes les liquidus des diagrammes $\text{Ba} - \text{BaCl}_2$ et $\text{Ca} - \text{CaF}_2$ publiés ⁽⁵⁾ montrent un maximum très aplati au voisinage de la composition M_2Cl_2 , mais au refroidissement il y a séparation de deux phases et rien n'indique la formation d'un composé défini.

En collaboration avec Jacques Calmettes ^(†) nous avons procédé à des déterminations calorimétriques sur des mélanges fondus de $\text{Ca} + \text{CaCl}_2$ en vue de rechercher l'existence d'un éventuel sous-chlorure cristallisé, solide.

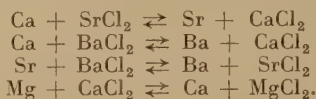
Pour cela nous avons dissous les produits obtenus à haute température par action du calcium sur du chlorure de calcium fondu, dans de l'acide chlorhydrique titré, en mesurant l'effet thermique accompagnant cette dissolution. En comparant ces effets thermiques à ceux que l'on peut calculer en admettant qu'il y ait dissolution athermique du calcium dans son chlorure, on peut avoir une indication sur une éventuelle formation d'un sous-sel.

Sans entrer ici dans le détail de ces expériences, signalons que pour des produits de couleur grise, aucun effet thermique supplémentaire n'a pu être trouvé, ce qui signifie que ces produits se comportent à l'état solide comme de simples mélanges de $\text{Ca} + \text{CaCl}_2$.

Par contre, nous avons trouvé des effets thermiques pour les produits de couleur rouge ou violacée qui, d'après des travaux plus récents de Wehner ⁽¹⁸⁾ correspondent à un chloronitruure de formule Ca_3NCl . Malheureusement nous ne possédons pas l'analyse de ces produits colorés de sorte qu'il nous est impossible d'affirmer qu'il s'est bien agi du corps Ca_3NCl . Néanmoins nous pouvons conclure à l'absence de tout composé défini dans les produits gris obtenus.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans ce travail nous avons étudié les réactions d'équilibre entre chlorures et métaux alcalino-terreux suivantes :



Ces réactions furent étudiées à 1000° C, température à laquelle ces systèmes sont constitués par deux phases liquides homogènes :

— une phase métallique, formée par l'alliage des deux métaux entrant en réaction,

— une phase saline, mélange des deux chlorures.

L'alliage fondu contient en dissolution des petites quantités de chlorures, de leur côté les sels dissolvent des quantités importantes de la phase métallique. Tous ces systèmes sont bivariants.

Notre étude a montré que les trois premiers équilibres suivent la loi d'action de masse parfaite avec une excellente approximation et que l'on peut écrire par exemple :

$$\frac{(\text{Sr})(\text{CaCl}_2)}{(\text{Ca})(\text{SrCl}_2)} = K$$

les symboles placés entre parenthèses signifiant la concentration molaire ou atomique du corps dans la phase. Les valeurs expérimentales moyennes des constantes K ainsi déterminées ne diffèrent que faiblement de celles calculées à l'aide des énergies libres de formation des chlorures fondus.

Toutefois les courbes représentant la composition d'une des phases en fonction de la composition de l'autre s'écartent régulièrement des courbes calculées à l'aide des données thermodynamiques. Nous avons pu montrer que ces écarts sont dus aux chaleurs de mélange, accompagnant la formation des phases fondues. L'effet thermique le plus important apparaît lors de la dissolution des métaux dans les chlorures fondus, dissolution qui est responsable de la légère non-idéalité des systèmes étudiés.

Notre attention a ainsi été attirée sur les solutions des métaux alcalino-terreux dans leurs chlorures fondus et nous avons procédé à l'analyse thermique des systèmes Ca—CaCl₂, Sr—SrCl₂, Ba—BaCl₂. Cette étude avait également pour but d'éclaircir le problème si controversé de l'existence des sous-chlorures alcalino-terreux du type MCl ou M₂Cl₂.

Notre étude a tout d'abord montré que de tels composés n'existent certainement pas à l'état cristallisé ou solide. Cette conclusion a été confirmée par l'étude calorimétrique de la dissolution dans l'acide chlorhydrique de mélanges fondus et trempés de CaCl₂ + Ca,

étude effectuée en collaboration avec J. Calmettes ([†]). Appliquant la formule de Clausius-Clapeyron aux abaissements du point de cristallisation commençante des chlorures CaCl_2 , SrCl_2 et BaCl_2 , nous avons évalué les chaleurs de fusion de ces chlorures en fonction du mécanisme de la dissolution du métal correspondant.

Les chlorures fondus étant complètement dissociés selon : $\text{MCl}_2 \rightarrow \text{M}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$, la dissolution du métal M dans son chlorure peut se faire en donnant soit une solution atomique vraie, soit des ions plus ou moins complexes comme M^+ , M_2^{2+} , M_3^{2+} . En comparant les chaleurs de fusion des chlorures résultant de l'application de la formule de Clausius-Clapeyron à celles trouvées dans les tables, nous avons pu montrer que pour le calcium et le strontium la dissolution semble se faire en donnant de préférence des ions Ca_3^{2+} et Sr_3^{2+} , pour le baryum des ions Ba_2^{2+} .

Le système $\text{Mg} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{MgCl}_2$ mérite une place à part en raison de sa position extrême, en faveur de $\text{Mg} + \text{CaCl}_2$. Les difficultés analytiques rencontrées nous ont tout d'abord obligée à améliorer et à mettre au point de nouvelles méthodes de dosage du calcium dans un grand excès de magnésium. Nous avons ainsi préconisé l'emploi de la murexide pour un dosage colorimétrique très sensible du calcium en présence de quantités quelconques de magnésium. L'étude spectrophotométrique de la réaction entre Ca^{2+} et la murexide nous a permis de montrer l'existence d'une concentration que nous appelons « indifférente » des ions perturbateurs, au-delà de laquelle leur influence sur le dosage ne varie plus. Ce phénomène a été trouvé non seulement pour le magnésium, mais aussi pour les ions alcalins K^+ , Na^+ , NH_4^+ , etc. Nous pensons qu'il s'agit là d'un phénomène général, que l'on peut retrouver dans d'autres cas de dosages colorimétriques faisant intervenir la formation d'un complexe métal-colorant. Parmi tous les systèmes fondus étudiés l'équilibre $\text{Mg} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{MgCl}_2$ est le seul dont la phase métallique est susceptible de former un composé intermétallique de formule CaMg_2 , fondant à 714°C . L'étude de l'isotherme 1000°C que nous avons tracée et celle de la variation de l'énergie libre de la réaction d'équilibre en fonction de la composition de la phase métallique nous ont permis de montrer que CaMg_2 existe encore à 1000°C et de donner une valeur approchée de sa dissociation à cette température.

(Laboratoire de Chimie Appliquée,
E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-Curie, Paris 5^e).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesure de la production organique de la mer
à l'aide du radiocarbone ^{14}C .

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 avril 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.



